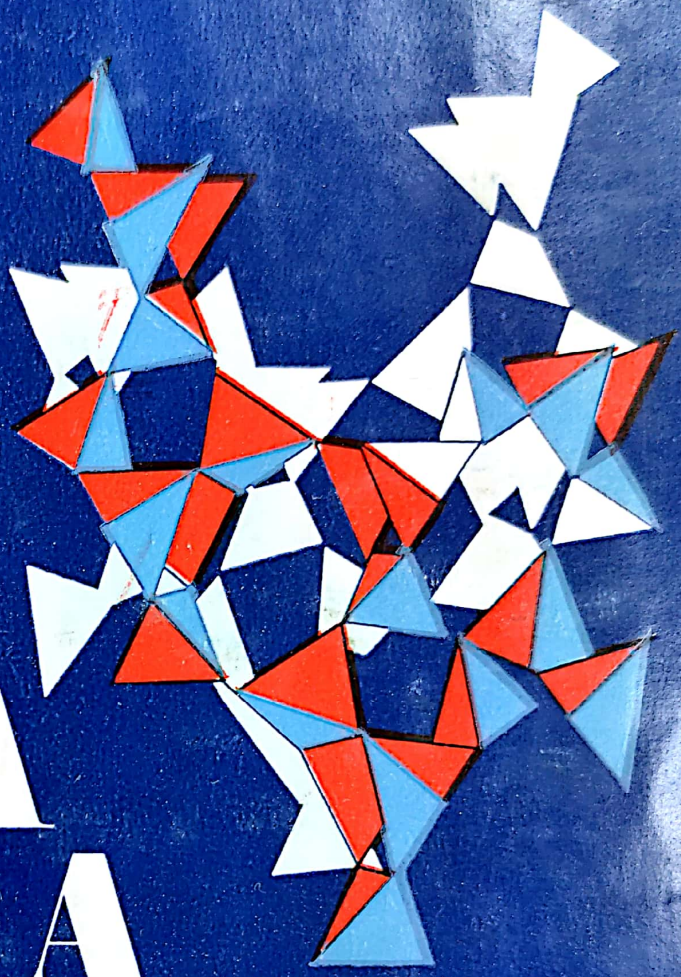
Şerban Solacolu
Florica Paul



CHIMIA FIZICĂ A SOLIDELOR SILICATICE ŞI OXIDICE

dacia

Scanned with OKEN Scanner

Profesor doctor docent
ȘERBAN SOLACOLU
MEMBRU CORESPONDENT
AL ACADEMIEI R.S.R.

Lector universitar
dr. ing. FLORICA PAUL

CHIMIA FIZICĂ A SOLIDELOR SILICATICE ȘI OXIDICE

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚA

Tratatul de față, „Chimia fizică a solidelor silicatice și oxidice" constituie o continuare și o aducere la zi a primelor lucrări redactate de profesorul Solacolu în acest domeniu.

Profesorul doctor docent Șerban Solacolu, membru corespondent al Academiei RSR, laureat al Premiului de Stat, personalitate proeminentă a învățământului și științei din țara noastră a activat timp de peste 40 de ani în învățământul superior de specialitate fiind fondatorul școlii românești de chimia și tehnologia silicaților.

Cercetările sale științifice au cuprins toate domeniile mai importante ale chimiei fizice a silicaților, tehnologiei lianților, zgurelor, refractarelor, ceramicii și sticlei, fiind cunoscute și apreciate de specialiștii din țară și străinătate, contribuind la creșterea prestigiului științei românești în lume.

In 1957 a văzut la noi în țară, lumina tiparului, în primă ediție, tratatul intitulat „Chimia fizică a silicaților tehnici", care, revăzut și întregit a apărut în anul 1962 în Ed. științifică din Budapesta, R.P. Ungară. Ulterior, în anul 1968, profesorul Solacolu a publicat în Ed. tehnică București, cea de a doua ediție a lucrării „Chimia fizică a silicaților tehnici" care a fost întregită cu un vast material bibliografic nou, cuprinzînd și numeroase lucrări ale cercetătorilor români în acest domeniu.

La prezentul tratat, profesorul Șerban Solacolu a lucrat cu multă dăruire și energie pînă în ultimile clipe ale vieții sale. Un merit deosebit a revenit coautoarei, dr. ing. Florica Paul care s-a străduit, la dorința profesorului Solacolu, să dea o formă publicabilă materialului scris și a adus o serie de completări acestuia, la sugestiile profesorului doctor Gavrilă Niac, a profesorului doctor Petru Baltă de la Catedra de Tehnologia Silicaților și Compușilor Oxidici, Institutul Politehnic București și ale șefei de lucrări dr. ing. Ecaterina Andronescu de la aceeași catedră, ing. Dinu Hetea Monica, Catedra de Chimie și Materiale de Construcții din Institutul de Construcții București.

Lucrarea se remarcă printr-o prezentare sistematică și logică a problemelor abordate. S-a renunțat la acele lucruri care se presupun a fi cunoscute, din cultura generală, de către un inginer, sau student din anii terminali ai facultăților de specialitate și s-au dezvoltat și întregit noțiunile teoretice referitoare la aspectele fundamentale ale chimiei silicaților, ca de exemplu, echilibre termice fazale, structura stării vitroase etc. Pentru o mai bună înțelegere a conținutului lucrării, în prima parte

Scanned with OKEN Scanner

se expun aspectele teoretice esențiale din chimia fizică a silicaților, care apoi se vor concretiza prin echilibrele termice în chimia aplicată a silicaților tehnici. Tratatul se dezvoltă pe cinci capitole distincte:

— Solide cristaline (cap. I), în care se prezintă tipurile de rețele cristaline, structuri cristaline oxidice și silicatice, defectele solidelor. Se examinează, de asemenea, influența condițiilor de geneză asupra tipului de structură.

— Reacțiile și sintezele cristalochimice ale solidelor silicatice (cap. II); se insistă asupra transformărilor polimorfe, procesului de deshidratare și formare a metastructurilor și asupra reacțiilor de hidratare a solidelor silicatice (în diferite condiții de temperatură, presiune). Sînt tratate totodată, reacțiile zeolitice, noțiunile de izotipie, izomorfism, serii izomorfe și proprietățile cristalelor mixte, precum și teoriile structurale cristalochimice privind proprietățile argilelor.

— Solide vitroase (cap. III) în care sînt prezentate teoriile privind structura sticlelor oxidice, structura topiturilor heterogene, modele structurale și metode de calcul al proprietăților topiturilor silicatice pe baza modelelor structurale.

— Echilibre termice (cap. IV) cuprinde o tratare amplă, foarte bine sistematizată a echilibrelor chimice, pornindu-se de la sistemele simple unare, pînă la sisteme cu grad mare de complexitate de tip cuaternar. Sînt evidențiate echilibrele termice în faze cvasiordonate-vitroase, noțiuni de termodinamica și mecanismul separării microfazelor vitroase. Pentru clarificarea proceselor care au loc la tratamentul termic al maselor silicatice se apelează la numeroase exemple practice. Deosebit de interesante în acest capitol sînt prelucrate metodele de studiu teoretic al diagramelor de faze, în special pentru sisteme binare, abordarea termodinamică și structurală a calculului diagramelor.

— Chimia aplicată a silicaților (cap. V) în care se face o tratare ordonată, sistematică a diferitelor sisteme oxidice, corelîndu-se strîns cu aplicațiile practice ale acestora din tehnologia silicaților, sticlei, lianților, zgurelor, ceramicii și refractarelor.

Lucrarea conține cunoștințe strict necesare, care nu trebuie să lipsească din pregătirea specialiștilor din domeniul chimiei și tehnologiei silicaților, adresîndu-se în egală măsură specialiștilor, cît și studenților preocupați de acest vast domeniu.

dr. ing. MARCELA MUNTEAN

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Prefața . . . . . .
Simboluri, notații, prescurtări 16

PARTEA I

PROBLEME GENERALE

CAPITOLUL I

SOLIDE CRISTALINE

1. Structurile cristaline 19
1.1. *Tipuri de rețele cristaline* 22
1.1.1. Rețele ionice 23
1.1.2. Razele ionice 25
1.1.3. Rețele covalente 29
1.1.4. Raze covalente 31
1.1.5. Rețele moleculare 33
1.1.5.1. Rețele van der Waals 33
1.1.5.2. Rețele cu legături de hidrogen 34
1.1.6. Rețele metalice 35
1.2. *Tipuri de coordinație* 35
1.3. *Structuri oxidice și silicatice* 37
1.3.1. Structuri oxidice 37
1.3.1.1. Structuri tip corindon 38
1.3.1.2. Structuri tip ilmenit 38
1.3.1.3. Structuri tip perowskit 39
1.3.1.4. Structuri tip spinel 39
1.3.2. Structuri silicatice 41
1.3.2.1. Structura insulară sau izolată 42
1.3.2.2. Solide silicatice cu structura insulară. Grupe $[SiO_4]^{4-}$ izolate; Olivinele, Mulitul, Topazul, Benitoitul. 43–44
1.3.2.3. Structura lanț 45
1.3.2.4. Solide cu structura lanț și bandă. Lanțuri grupe $[SiO_4]^{4-}$ duble; Clinoenstatitul. Diopsidul. Lanțuri grupe $[SiO_4]^{4-}$ triple; Wollastonitul. Bandă cu grupe perechi; Silimanitul. Bandă dublă cu grupe perechi; Tremolitul, Crisotilul. 46–47
1.3.2.5. Structura stratificată 49
1.3.2.6. Solide silicatice cu structura stratificată. Straturi tip mică; Steatitul, Mica, Montmorillonitul. Straturi tip caolinit caolinitul; Haloizitul . 49–54
1.3.2.7. Structura spațială 54

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2.8. Solide silicatice cu structură spațială; Cuarțul, Feldspații, Zeoliții (soldalitul, natrolitul) 55–57
1.3.2.9. Influența condițiilor de geneză asupra tipului de structură ordonată și proprietățile solidelor silicatice. 59
1.4. *Defectele solidelor cristaline* 60
1.4.1. Vacanțe de rețea. Defecte Schottky 61
1.4.2. Atomi interstițiali. Defecte Frenkel 61
1.4.3. Difuzia cristalochimică 62
1.4.4. Centrele de culoare 62
1.4.5. Defecte punctiforme în solide silicatice cristaline și vitroase 64
1.4.6. Dislocații ale rețelei cristaline. 66

CAPITOLUL II

REACȚIILE ȘI SINTEZELE CRISTALOCHIMICE ALE SOLIDELOR SILICATICE

2.1. *Transformările polimorfe* 68
2.1.1. Politropia. 68
2.1.2. Polimorfia 68
2.2. *Deshidratarea. Metastructurile* 70
2.3. *Reacțiile de hidratare ale solidelor silicatice* 71
2.3.1. Reacții cristalochimice la caolinizarea feldspaților: ipoteza hidrolizei totale, ipoteza reacțiilor topochimice, ipoteza coloidală 71–72
2.3.2. Reacțiile cristalochimice la pseudomorfoza silicaților de magneziu 73
2.3.3. Sinteze hidrotermale 74
2.3.4. Deshidratarea hidrotermală 75
2.4. *Reacții zeolitice* 75
2.4.1. Proprietăți generale 76
2.4.2. Reacțiile cristalochimice și topochimice la zeoliți 77
2.4.3. Adsorbția lichidelor și gazelor în zeoliți 77
2.4.4. Descompunerea cristalochimică-activarea zeoliților 78
2.4.5. Reacțiile de schimb de baze între zeoliți și soluțiile de electroliți 78
2.5. *Teorii structurale cristalochimice privind proprietățile argilelor* 78
2.5.1. Macroanionul argilos și adsorbția cationilor 79
2.5.2. Plasticitatea. 80
2.5.3. Fluidificarea barbotinelor de argilă 82
2.5.4. Uscarea și contracția la uscare 84
2.6. *Izotipia și izomorfismul solidelor silicatice* 84
2.6.1. Izotipia. 84
2.6.2. Izomorfismul. 85
2.6.3. Seriile izomorfe și proprietățile cristalelor mixte 87

CAPITOLUL III

STRUCTURILE VITROASE

3.1. *Starea fizică a solidelor vitroase* 89
3.1.1. Izotropia 89
3.1.2. Profilul energetic 89
3.1.3. Intervalul de structurare vitroasă 90

Scanned with OKEN Scanner

3.2. *Variația proprietăților fizice ale solidelor vitroase în intervalul de structurare* 91
3.2.1. Greutatea specifică 92
3.2.2. Dilatația termică. 93
3.2.3. Indicele de refracție 94
3.2.4. Proprietățile chimice 95
3.3. *Difracția razelor röentgen la structurile vitroase* 96
3.4. *Legăturile chimice la structurile vitroase* 97
3.4.1. Rolul legăturilor chimice în formarea structurilor vitroase. 99
3.4.2. Rolul structural al punților 100
3.4.3. Clasificarea sticlelor pe baza punților 101
3.4.4. Legăturile chimice la sticlele cu SiO_2 101
3.5. *Structura lichidelor silicatice și oxidice* 103
3.5.1. Evoluția conceptelor asupra structurii lichidelor 103
3.5.2. Teorii tip „rețea" ale structurii lichidului 103
3.5.3. Teorii de tip „funcție de distribuție" 104
3.5.4. Teorii „hibride" — Teoria structurilor semnificative 105
3.5.5. Modele structurale simple, triunghiul lui Weyl. Abordări moderne privind structura topiturilor vitrogene 106
3.5.6. Formarea structurii polimere a lichidelor silicatice 107
3.5.6.1. Distribuția polimerilor în topitură 110
3.5.7. Calcularea proprietăților sticlei topite în funcție de distribuția polimerilor prin aplicarea modelului sferelor rigide 112
3.6. *Teorii privind structura sticlelor oxidice* 114
3.7. *Proprietățile specifice topiturilor vitrogene* 119
3.7.1. Fenomene de relaxare 119
3.7.2. Vîscozitatea 120
3.7.3. Teoria mecanismului viscozității solidelor silicatice 123
3.7.4. Devitrifierea. Cristalizarea 124
3.7.5. Teoria mecanismului creșterii cristalelor 125
3.8. *Metode de calcul ale proprietăților topiturilor silicatice pe baza modelelor structurale* 127
3.8.1. Determinarea căldurii de topire a SiO_2 pe baza modelului „rețea" al topiturii 127
3.8.2. Calcularea proprietăților termodinamice ale topiturilor suilicatice 130

CAPITOLUL IV

ECHILIBRE TERMICE

4 *Echilibrele termice de faze cristaline* 133
4.1. *Regula fazelor* 133
4.2. *Echilibrele termice ale sistemelor unare* 136
4.2.1. Solidificarea și topirea 136
4.2.2. Transformările polimorfe 137
4.2.3. Subrăcirea, supraîncălzirea, tratamentele termice. 140
4.2.4. Influența presiunii asupra topirii, solidificării și transformările polimorfe. . . . 143
4.3. *Echilibrele termice ale sistemelor binare* 144
4.3.1. Sistemul binar elementar. 144
4.3.2. Relații cantitative la solidificarea și topirea sistemelor binare. 146
4.3.3. Efectele termice la solidificare și topire 148

Scanned with OKEN Scanner

4.3.4. Tratamentele termice. Echilibre termice întrerupte 149
4.3.5. Sisteme binare cu compuşi congruenţi. 150
4.3.6. Sisteme binare cu compuşi incongruenţi în prezenţa fazei lichide. 151
4.3.7. Sisteme binare cu compuşi incongruenţi în fază solidă. 155
4.3.8. Transformări polimorfe la sisteme binare 157
4.3.9. Sisteme binare complexe 159
4.3.10. Sisteme binare cu izomorfie continuă. 159
4.3.11. Relaţii cantitative la solidificarea şi topirea sistemelor binare izomorfe. . . . 161
4.3.12. Sisteme binare cu izomorfie parţială. Sisteme binare izomorfe, cu topire eutectică, ... 163
4.3.13. Transformări polimorfe în sisteme binare izomorfe 166
4.3.14. Sisteme binare cu topituri nemiscibile 169
4.3.15. Influenţa presiunii asupra echilibrelor termice a sistemelor binare 171
4.4. *Echilibre termice ale sistemelor ternare* 173
4.4.1. Sistemul ternar elementar. Mecanismul solidificării şi topirii 174
4.4.2. Relaţii cantitative la solidificare şi topire 178
4.4.3. Sisteme ternare cu compuşi binari congruenţi 181
4.4.4. Sisteme ternare cu compuşi binari incongruenţi. 182
4.4.5. Sisteme ternare cu compuşi congruenţi în cadrul sistemelor binare şi incongruenţi în cadrul sistemelor ternare 187
4.4.6. Sisteme ternare cu compuşi binari incongruenţi în fază solidă 189
4.4.7. Sisteme ternare cu compuşi ternari congruenţi 190
4.4.8. Sisteme ternare cu compuşi ternari incongruenţi 191
4.4.9. Sisteme ternare complexe cu compuşi binari şi ternari congreuenţi şi incongruenţi 192
4.4.10. Sisteme ternare complexe cu compuşi incongruenţi 193
4.4.11. Transformări polimorfe ale sistemelor ternare 194
4.4.12. Sisteme ternare cu izomorfie continuă. Mecanismul solidificării şi topirii . . 195
4.4.13. Relaţii cantitative la solidificarea şi topirea sistemelor ternare izomorfe . . 196
4.4.14. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar şi parţială în două sisteme binare, cu eutectic 198
4.4.15. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un sistem binar şi parţială în două sisteme binare, cu resorbţie 200
4.4.16. Sisteme ternare cu izomorfie continuă în două sisteme binare şi parţială într-un sistem binar 203
4.4.17. Sisteme ternare cu izomorfie parţială în trei sisteme binare 203
4.4.18. Sisteme ternare cu izomorfie continuă într-un singur sistem binar 205
4.4.19. Sisteme ternare cu izomorfie parţială într-un singur sistem binar 207
4.4.20. Sisteme ternare complexe cu izomorfie 208
4.4.21. Transformări polimorfe ale sistemelor ternare izomorfe 209
4.4.22. Sisteme ternare cu lichide nemiscibile 210
4.5. *Echilibre termice ale sistemelor cuaternare* 211
4.5.1. Sistemul cuaternar elementar 212
4.5.2. Relaţii cantitative la solidificarea şi topirea sistemelor cuaternare 214
4.5.3. Sisteme cuaternare cu compuşi congruenţi 215
4.5.4. Sisteme cuaternare cu compuşi incongruenţi 216
4.6. *Echilibre termice de faze vitroase* 217
4.6.1. Termodinamica separării microfazelor vitroase 217
4.6.2. Mecanismul separării microfazelor vitroase 220
4.6.3. Echilibrele termice de faze vitroase în sisteme binare şi ternare 222

Scanned with OKEN Scanner

4.7. *Metode de studiu teoretic a diagramelor de faze* 222
4.7.1. Metode de calcul ale diagramelor fazale ale sistemelor binare 224
4.7.1.1. Tipuri de amestecuri 225
4.7.1.1.1. Amestecuri ideale 225
4.7.1.1.2. Amestecuri neideale 225
4.7.1.1.3. Amestecuri regulare 225
4.7.1.1.4. Amestecuri subregulare 226
4.7.1.1.5. Aproximarea cvasichimică 226
4.7.2. Abordarea termodinamică a calculului diagramelor fazale 227
4.7.2.1. Ecuaţiile Van Laar. 227
4.7.2.2. Ecuaţiile Lawson 229
4.7.2.3. Posibilităţi de utilizare ale ecuaţiilor Van Laar-Lawson 231
4.7.3. Sisteme binare cu miscibilitate totală în stare lichidă şi imiscibilitate completă în stare solidă 231
4.7.4. Sisteme binare cu miscibilitate totală în fază lichidă şi solidă 232
4.7.5. Sisteme binare cu miscibilitate parţială în fază solidă 234
4.7.6. Sisteme binare cu un compus cu topire congruentă 234
4.7.7. Abordarea structurală a calculului diagramelor fazale 236
4.7.8. Comparaţie între diagramele calculate şi cele experimentale. 236
4.7.8.1. Diagrame calculate conform metodei termodinamice 236
4.7.8.2. Sisteme binare cu miscibilitate totală în fază lichidă şi solidă . . . 237
4.7.8.3. Sisteme binare cu miscibilitate totală în fază lichidă şi imiscibilitate completă în stare solidă 238
4.7.8.4. Sisteme binare cu miscibilitate parţială în stare solidă 240

PARTEA a II-a

APLICAŢII

CAPITOLUL V

SISTEMELE OXIDICE

5.1. *Silicea şi alumina* 242
5.1.1. Silicea 242
5.1.2. Sistemul SiO_2 242
5.1.3. Proprietăţile tehnice ale sistemului SiO_2 247
5.1.4. Silicea amorfă. Sticla de silice 248
5.1.5. Silicea hidratată 249
5.1.6. Alumina 250
5.1.7. Sistemul Al_2O_3 251
5.2. *Spinelii şi spinelidele* 252
5.2.1. Sistemul $MgO-Al_2O_3$ 252
5.2.2. Sistemul $FeO-Al_2O_3$ 253
5.2.3. Sistemul $CaO-Al_2O_3$ 254
5.2.4. Sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3$ 255
5.2.5. Sistemul $CaO-Fe_2O_3$ 256
5.2.6. Sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 257
5.2.7. Sistemele $CaO-Cr_2O_3$ şi $MgO-Cr_2O_3$ 258
5.3. *Sistemele oxidice alcaline* 259
5.3.1. Sistemul Li_2O-SiO_2 259

Scanned with OKEN Scanner

5.3.1.1. Proprietăţile tehnice ale sistemului Li_2O-SiO_2 260
5.3.2. Sistemul Na_2O-SiO_2 260
5.3.2.1. Proprietăţile tehnice ale sistemului Na_2O-SiO_2 261
5.3.3. Sistemul $Na_2O-B_2O_3$ 267
5.3.4. Sistemul K_2O-SiO_2 267
5.3.4.1. Proprietăţile tehnice ale sistemului K_2O-SiO_2 269
5.3.5. Sistemul $Na_2O-K_2O-SiO_2$ 270
5.4. *Sistemele oxidice alcalino-pămîntoase* 271
5.4.1. Sistemul $MgO-SiO_2$ 271
5.4.1.1. Silicaţii de magneziu anhidri 271
5.4.1.2. Silicaţii de magneziu hidrataţi 272
5.4.2. Sistemul $CaO-SiO_2$ 273
5.4.3. Sistemul $CaO-B_2O_3$ 277
5.4.4. Sistemul $SrO-SiO_2$ 277
5.4.5. Sistemul $BaO-SiO_2$ 278
5.4.6. Sistemul $MgO-CaO-SiO_2$ 279
5.5. *Sistemele oxidice cu metalele grele* 282
5.5.1. Sistemul $FeO-SiO_2$ 282
5.5.1.1. Sistemul $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ 283
5.5.2. Sistemul $MnO-SiO_2$ 284
5.5.3. Sistemul $ZnO-SiO_2$ 284
5.5.4. Sistemul $PbO-SiO_2$ 285
5.5.4.1. Proprietăţile tehnice ale sistemului $PbO-SiO_2$ 286
5.6. *Sistemele oxidice duble alcaline, alcalino-pămîntoase şi cu metale grele* 288
5.6.1. Sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$ 288
5.6.1.1. Proprietăţile tehnice ale sticlelor în cadrul sistemului $Na_2O-CaO-SiO_2$ 290
5.6.2. Sistemul $K_2O-CaO-SiO_2$ 295
5.6.3. Sistemul $Na_2O-PbO-SiO_2$ 296
5.6.3.1. Proprietăţile tehnice ale sticlelor în cadrul sistemului $Na_2O-PbO-SiO_2$ 298
5.6.4. Sistemul $K_2O-PbO-SiO_2$ 301
5.6.5. Sistemul $Na_2O-Fe_2O_3-SiO_2$ 302
5.6.6. Sistemul $MgO-FeO-SiO_2$ 303
5.6.7. Sistemul $CaO-FeO-SiO_2$ 304
5.7. *Sistemele oxidice de aluminosilicaţi. Aluminosilicaţii de aluminiu* 306
5.7.1. Sistemul $Al_2O_3-SiO_2$ 306
5.7.2. Reacţiile la arderea caolinului şi argilelor 309
5.7.3. Hidrosilicaţii de aluminiu. Argilele 314
5.8. *Aluminosilicaţii alcalini* 316
5.8.1. Sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 316
5.8.2. Sistemul $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 318
5.8.3. Sistemul $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 321
5.8.4. Sistemul $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 323
5.8.5. Cinetica reacţiilor chimice la vitrifierea porţelanurilor alcaline 324
5.8.5.1. Locul porţelanurilor alcaline în sistemele $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ şi $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 324
5.8.5.2. Relaţiile de echilibru termic fazal la vitrifierea porţelanurilor alcaline 327
5.8.5.3. Cinetica reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor alcaline conform relaţiilor de echilibru termic fazal 328
5.8.5.4. Reacţii cantitative privind cinetica reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor conform reacţiilor de echilibru termic fazal 331

Scanned with OKEN Scanner

5.8.5.5. Verificarea experimentală a ipotezei cineticii reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor conform echilibrelor termice fazale 333
5.8.5.6. Cinetica reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor prin topirea independentă a componenţilor maselor 337
5.8.5.7. Relaţii cantitative privind cinetica reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor prin topirea independentă a componenţilor maselor 338
5.8.5.8. Verificarea experimentală a ipotezei cineticii reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor prin topirea independentă a componenţilor maselor 339
5.9. *Aluminosilicaţii alcalino-pământoşi* 340
5.9.1. Sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 340
5.9.2. Sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 343
5.9.3. Sistemul $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 345
5.9.4. Cinetica chimică la vitrifierea porţelanurilor alcalino-pământoase 346
5.9.4.1. Locul porţelanurilor alcalino-pământoase în sistemele $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ şi $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 346
5.9.4.2. Relaţiile de echilibru termic fazal la vitrifierea porţelanurilor alcalino-pământoase 348
5.9.4.3. Cinetica reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor alcalino-pământoase conform relaţiilor de echilibru termic fazal 350
5.9.5. Sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 351
5.9.5.1. Sistemul akermanit-gehlenit-wollastonit 351
5.9.5.2. Sistemul forsterit-anortit—SiO_2 351
5.9.5.3. Sistemul wollastonit-diopsid-anortit 352
5.9.6. Sistemul $MgO-MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ 354
5.9.7. Sistemul $MgO - MgO \cdot Fe_2O_3 - MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ 356
5.9.8. Cinetica reacţiilor chimice la refractarele magnezitice conform echilibrelor termice fazale 357
5.9.8.1. Locul refractarelor magnezitice în sistemul $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$ 357
5.9.8.2. Procesul solidificării şi topirii în sistemul $MgO-M_2S-C_2S-MA$ 358
5.9.8.3. Cinetica reacţiilor la arderea refractarelor magnezitice 359
5.9.8.4. Calculul cantitativ al fazelor de echilibru termic al temperatura de ardere. 359
5.9.8.5. Relaţii cantitative la arderea refractarelor magnezitice în cadrul sistemului $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$ 361
5.9.9. Cinetica topirii şi granulării zgurei metalurgice de furnal înalt 366
5.9.9.1. Paragenezele de echilibru termic în cadrul sistemului $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 366
5.9.9.2. Locul zgurei metalurgice de furnal în sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 370
5.9.9.3. Proprietăţile de întărire hidraulică a zgurei metalurgice de furnal . 370
5.9.9.4. Zgura metalurgică activată alcalin în cadrul sistemului $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 371
5.9.9.5. Rolul echilibrelor termice fazale asupra topirii şi granulării zgurei metalurgice 373
5.9.9.6. Zgura metalurgică activată sulfatic în cadrul sistemului $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 373
5.9.10. Sistemul $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 376
5.9.10.1. Sistemul $CaO-2CaO \cdot SiO_2 - 12CaO \cdot 7Al_2O_3 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 378

Scanned with OKEN Scanner

5.9.10.2. Proprietăţile tehnice ale cimenturilor în cadrul sistemului $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 380
5.9.10.3. Locul cimenturilor în sistemul $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 383
5.9.10.4. Cinetica reacţiilor la sinterizarea clincherelor de ciment portland conform echilibrelor termice fazale 384
5.9.10.4.1. Echilibrele termice fazale la sinterizarea clincherului de ciment portland 384
5.9.10.4.2. Mecanismul sinterizării clincherelor de ciment portland 386
5.9.10.4.3. Relaţii cantitative la sinterizarea clincherului de ciment portland în cadrul sistemului $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 390
5.9.10.5. Cinetica la sinterizarea cimentului aluminos conform echilibrelor termice fazale. 394
5.9.10.5.1. Echilibrele termice fazale la sinterizarea clincherului de ciment aluminos. 394
5.9.10.5.2. Mecanismul solidificării maselor în pseudosistemul $C_{12}A_7-CA-C_4AF-C_2S$ 395
5.9.10.5.3. Cinetica reacţiilor chimice la arderea maselor în pseudosistemul $C_{12}A_7-CA-C_2AF-C_3S$ în prezenţa topiturii . . . 395
5.9.10.5.4. Mecanismul vitrifierii clincherelor de ciment aluminos . . 395
5.9.10.5.5. Relaţii cantitative ale procesului de clincherizare a cimentului aluminos 398
5.9.11. Sistemul $MgO-CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 400
5.9.11.1. Reacţiile de sinterizare ale refractarelor dolomitice stabilizate . . . 402
5.9.11.2. Relaţii cantitative ale fazelor de echilibru termic la temperatura de ardere a refractarelor dolomitice stabilizate 402
5.9.11.3. Verificarea experimentală a ipotezei cineticii conform echilibrelor termice fazale la arderea refractarelor dolomitice stabilizate . . . 404
5.10. *Aluminosilicaţii alcalini şi alcalino-pământoşi* 405
5.10.1. Sistemul $K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$. 405
5.10 1.1. Sistemul $CaO-K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2 - 12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 406
5.10.1.2. Sistemul leucit-anortit$-SiO_2$ 406
5.10.2. Sistemul $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 406
5.10.3. Sistemul $Na_2O-K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 408
5.10.3.1. Sistemul albit-ortoză-anortit 408
5.10.4. Sistemele $K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ şi sistemul $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. 409
5.10.4.1. Sistemul leucit-diopsid$-SiO_2$ 409
5.10.4.2. Sistemul albit-diopsid-anortit 409
5.11. *Aluminosilicaţii metalelor grele* 409
5.11.1. Sistemul $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ 409
5.11.2. Sistemul $Na_2O-FeO-Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 410
5.11.2.1. Sistemul nefelin$-FeO-SiO_2$ 410
5.11.3. Sistemul $CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ 411
5.11.3.1. Sistemul anortit$-FeO-SiO_2$ 411
5.11.3.2. Sistemul anortit$-FeO-$wollastonit 411
5.11.3.3. Sistemul gehlenit$-FeO-$wollastonit 411
5.11.4. Sistemul $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ 412
5.12. *Sisteme diverse* 412
5.12.1. Sistemul TiO_2-SiO_2 412
5.12.2. Sistemul SiO_2-ZrO_2 412

Scanned with OKEN Scanner

5.12.3. Sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 414
5.12.3.1. Locul şi limitele de compoziţie ale superrefractarelor zirconice-calcice în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 414
5.12.4. Sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 416
5.12.4.1. Locul superrefractarelor zirconico-magnezitice în sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 416
5.12.5. Sistemul $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 417
5.12.5.1. Locul şi limita de compoziţie a superrefractarelor zirconice-cromo-magnezitice în sistemul $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ 417
5.12.6. Sistemul ZrO_2-ThO_2 418
5.12.7. Sistemul $CaO-P_2O_5$ 418
5.12.8. Sisteme cu fluoruri 420
5.12.8.1. Sistemul $CaF_2-Al_2O_3$ şi sisemul $3NaF \cdot AlF_3 - Al_2O_3$ 421
5.12.8.2. Sistemul $CaF_2-3NaF \cdot AlF_3 - Al_2O_3$ 421
5.12.8.3. Sistemul $CaF_2-CaO \cdot SiO_2$ şi sistemul $CaF_2 \cdot CaO \cdot 2CaO \cdot SiO_2$. 421
5.12.8.4. Sistemul $CaF_2-CaO-2CaO \cdot SiO_2$ 421
5.12.9. Sisteme de borosilicaţi 423
5.12.9.1. Sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 423
5.12.10. Sisteme cu carbonaţi 423
5.12.10.1. Sistemul $Na_2CO_3-LiCO_3$ 423
5.12.10.2. Sistemul $K_2CO_3-CaCO_3$ 425
5.12.11. Sisteme de compuşi complecşi silicaţi-carbonaţi, silicaţi-sulfaţi. Sinteze la presiuni ridicate 425
5.12.11.1. Sistemul nefelit-calcit ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaCO_3$) 426
5.12.11.2. Sistemul anortit—calcit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaCO_3$) 426
5.12.11.3. Sistemul $2CaO \cdot SiO_2 - CaCO_3$ 426
5.13. *Sisteme oxidice hidratate* 427
5.13.1. Echilibrele sistemelor oxidice hidratate 427
5.13.1.1. Sisteme cu compuşi cu solubilitate congruentă 427
5.13.1.2. Sisteme cu compuşi cu solubilitate incongruentă 428
5.13.2. Sistemul $CaO-SiO_2-H_2O$ 428
Bibliografie 431

Scanned with OKEN Scanner

SIMBOLURI, NOTAȚII, PRESCURTĂRI

A — masă atomică
— constantă Madelung
— component al unui sistem
— afinitatea pentru electron
a — constantă
— afinitate
α — polarizabilitate
— fază oarecare
B — component al unui sistem
b — constantă
— fază oarecare
$^{\circ}C$ — grad Celsius
c — viteza luminii
C — constantă
— numărul de componenți
D — energie de disociere
— constantă de difuzie
d — orbital atomic cu patru lobi (1=2)
— distanță
— diametru
— diferențială
— densitate
Δ — diferență oarecare
δ — simbol pentru derivata parțială
E_0 — energie
E_i — energia de ionizare a primului electron
e — baza logaritmilor naturali (neperieni e ≅ ≅ 2,3)
— sarcina electronului
ε — energia cuantei de lumină
ε_0 — permitivitatea vidului 8,85 · 10^{-12} F · m^{-1}
F — forța
— energia liberă
f — orbital atomic cu opt lobi (cubic) sau șase lobi (hexagonal)
φ — legătură covalentă realizată cu șase lobi
ΔG — entalpia liberă Gibbs
g — gram
γ — fază oarecare
H — entalpie
ΔH^0 — entalpie standard
ΔH_f — entalpie de fuziune
h — constanta lui Planck
— indice cristalografic Miller
J_N — flux (viteza difuziei)
i, j — indici care se referă la componenții i, j ai unui sistem
$^{\circ}K$ — grad Kelvin
k — constanta lui Bolzmann $k = \frac{R}{N}$
R = const. generală a gazelor
N = nr. Avogadro
— indice cristalografic Miller
ln — logaritm natural
log — logaritm zecimal
l — indice cristalografic Miller
λ — lungime de undă
— multiplicator Lagrange
M — masă moleculară
m — masă oarecare
μ — potențial chimic
— numărul de atomi
n — indice de refracție
ν — frecvența
— frecvența vibrației atomilor
q — sarcina ionică
P — probabilitate
— presiune
— număr de faze
p — orbital atomic cu doi lobi (1 = 1)
— presiune
π — legătura covalentă prin doi lobi
ψ — funcție de undă orbitală, orbital
ψ^* — funcție de undă conjugată
R — constanta generală a gazelor
R_M — refracție moleculară
r — raza oarecare
— distanță interionică
ΔS — entropie
Σ — sumă

Scanned with OKEN Scanner

σ — legătură covalentă simplă cu simetrie axială
— orbital molecular de legătură cu un singur lob
— constantă de ecranare
σ^* — orbital molecular de antilegătură
T — temperatura absolută (Kelvin)
t — timp
U — energie de rețea
U_r — energie potențială a interacțiunilor repulsive
V — volum oarecare
— volum molar
— numărul de grade de libertate
— varianța unui sistem
$\bar{x}$ — coeficient de electronegativitate
x — fracție molară
— axa absciselor
y — axa ordonatelor
Z — număr atomic și număr de ordine
Z — sarcina nucleară efectivă
z — axa înălțimilor

Constante fundamentale.

e — sarcina electronului = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$C
h — constanta lui Planck (cuanta elementară) = $6{,}625 \cdot 10^{-34}$J.s
k — constanta lui Boltzmann (R/N) = $1{,}308 \cdot 10^{-23}$ J.K^{-1}
R — constanta generală a gazelor (Reignault) = 8,314 J.K^{-1}. mol^{-1}
ε_0 — permitivitatea vidului = $8{,}854 \cdot 10^{-12}$F·m^{-1}

BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ „GH ASACHI" IAȘI

463.472

Scanned with OKEN Scanner

Partea I

PROBLEME GENERALE

Capitolul I

SOLIDE CRISTALINE

1. STRUCTURILE CRISTALINE

Prin noțiunea de structură înțelegem, astăzi, aspectul geometric al aranjării particulelor constituente (atomi, molecule, ioni) și aspectul energetic (natura și mărimea forțelor de legătură dintre aceste particule), cele două aspecte fiind strîns legate între ele prin relații cauză — efect.

Structura (starea) cristalină este considerată astăzi, starea normală de existență a stării solide. Cristalul, în sensul atomic al noțiunii, este un sistem în care atomii, moleculele sau ionii, sînt așezați ordonat într-un model tridimensional, care se repetă regulat în spațiu, formînd rețele de coordinație atomică, ionică sau moleculară. Aranjarea ordonată a particulelor constituente este determinată de natura forțelor de legătură dintre particule, forțe care sînt determinate de structura atomului.

Aranjamentul regulat al particulelor constituente determină proprietatea cristalelor de a crește sub formă de poliedru (forma observată macroscopic sau microscopic a cristalelor); de descrierea acestor forme cristaline se ocupă cristalografia.

La baza descrierii structurii unui cristal se află unitatea de structură care este numită „celulă elementară", „celulă unitară", „paralelipiped elementar de rețea", căreia i se atașează o rețea tridimensională obținută prin unirea prin drepte imaginare după trei direcții a particulelor unității structurale care reprezintă geometria structurii.

Aranjarea ordonată după anumite legi de geometrie a „celulei elementare" în rețeaua tridimensională se poate face păstrînd aceeași orientare în întreg solidul și atunci se obțin monocristale, sau în anumite zone ale solidului (grăunți cristalini). Metalele, solidele silicatice și oxidice sînt sisteme compozite (policristaline, micro sau macrograunțoase), integrate structural prin intermediul legăturilor chimice sau intercristaline.

Rețeaua este definită de trei vectori perpendiculari de translație a, b și c (fig. 1.1).

Scanned with OKEN Scanner

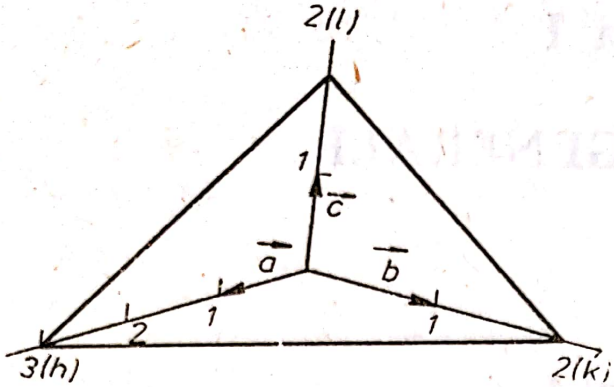


Fig. 1.1. Poziția și orientarea planelor în cristale. Indicii Miller (h, k, l).

Deoarece grupul de atomi, ioni sau molecule conținut de fiecare celulă elementară este identic*, o translație a cristalului cu o deplasare vectorială egală cu oricare din cele trei axe ale cristalului, sau cu orice combinație vectorială de multipli întregi ai axelor, va lăsa structura aparent neschimbată și este o operație de simetrie. Simetria de translație se mai numește simetrie cristalină sau de rețea, deoarece ea este simetria unei rețele cristaline. Rețeaua cristalină reprezintă aranjamentul de puncte din vîrful tuturor celulelor elementare din cristal. Ea depinde de mărimea și forma celulelor elementare, dar nu de constituenții acesteia. Există astfel, o distincție netă între rețeaua cristalină, care reprezintă un aranjament de puncte, arătînd simetria de translație a cristalului și structura cristalului, care reprezintă aranjamentul complet al atomilor în cristal.

Clasificarea cea mai rațională a cristalelor, are la bază simetria acestora. Combinînd elementele de simetrie ale cristalelor, se obțin 32 de posibilități diferite, numite „grupe punctuale" care corespund celor 32 clase cristaline. Clasele cristaline sînt împărțite în 7 sisteme cristalografice (fig. 1.2.) [1].

Bravais a demonstrat că în cadrul celor șapte sisteme cristalografice sînt posibile 14 tipuri de rețele spațiale simple. Celulele elementare ale acestor rețele sînt prezentate în fig. 1.2.

a) Sistemul *triclinic* — celulă primitivă triclinică P (P este notația unei celule simple primitive la al cărui volum revine o singură particulă, deoarece cele 8 particule identice din colțuri fiind comune la 8 celule învecinate în acest punct, unei celule îi revine $8 \times 1/8 = 1$ particulă); $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$.

b) Sistemul *monoclinic* — celulă primitivă monoclinică P; $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$;

— celulă monoclinică cu baze centrate C (C este notația celulei dublu primitive, respectiv A sau B, notația A, B, C fiind în funcție de axa cristalografică ce străpunge fețele centrate. Numărul de particule ce revin la volumul unei celule este $8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$).

c) Sistemul *rombic* sau ortorombic — celulă rombică primitivă, P; $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$;

— celulă rombică cu baze centrate A, B sau C;

— celulă rombică centrată intern, I, (celulă dublu primitivă, numărul particulelor ce revin unei celule este $8 \times 1/8 + 1 = 2$);

— celulă rombică cu fețe centrate, F, (cuadruplu primitivă cu cele șase fețe centrate, la care numărul particulelor ce revine volumului unei celule, este $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$).

d) Sistemul *hexagonal* — celulă hexagonală P, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.

e) Sistemul *romboedric* (trigonal) — celulă romboedrică trigonală, R, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma < 120° \neq 90°$.

---

* Astfel, omogenitatea cristalelor este reală și nu statistică, deoarece acestea sînt formate din unități structurale identice.

Scanned with OKEN Scanner

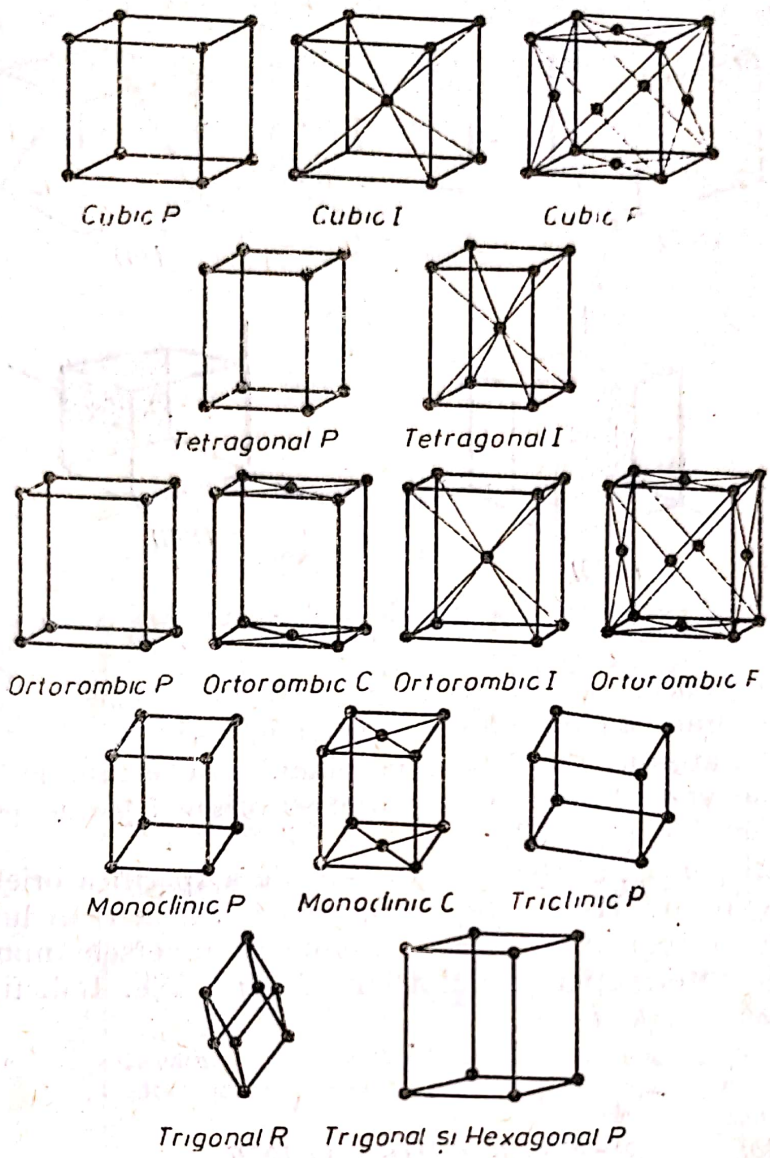


Fig. 1.2. Cele 14 rețele Bravais sau rețele spațiale.

f) Sistemul *tetragonal* — celulă tetragonală primitivă P, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$;

— celulă tetragonală centrată intern, I, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

g) Sistemul *cubic* — celulă cubică primitivă, P, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$;

— celulă cubică centrată intern, I, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$;

— celulă cubică cu fețe centrate, F, $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

O structură cristalină poate fi alcătuită dintr-una sau mai multe rețele simple. În cazul cristalelor formate din mai multe feluri de particule, numărul rețelelor simple va fi cel puțin egal cu cel al componentelor de natură diferită. Pentru aceeași structură microscopică, adică a celulei elementare, cristalele pot avea diferite forme macroscopice (forme exterioare ale cristalului) care sînt determinate de aceasta existînd însă, o strînsă corespondență între morfologia și structura cristalelor.

Poziția și orientarea planelor în cristale. Poziția și orientarea unui plan cristalin (nodal) sînt determinate de oricare trei puncte necolineare din plan.

Scanned with OKEN Scanner

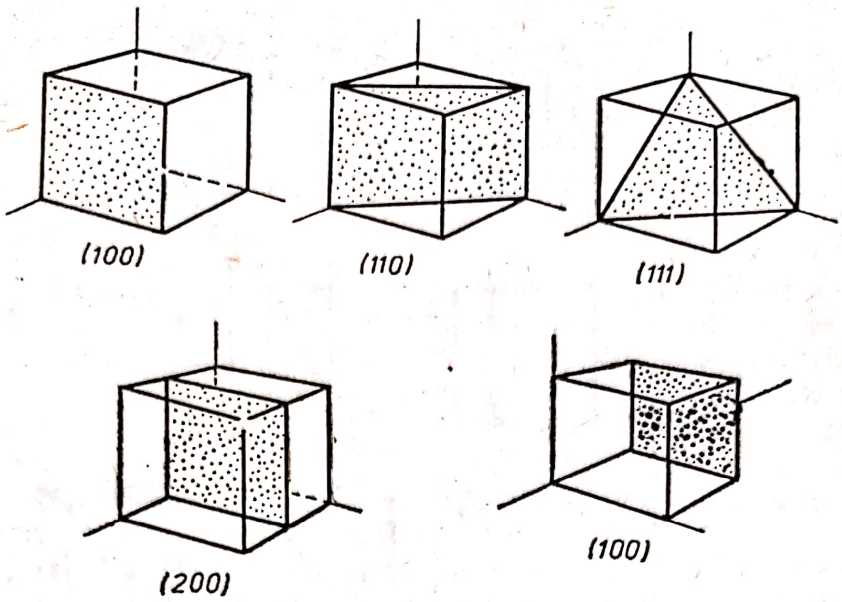


Fig. 1.3. Indicii Miller a planelor importante într-un cristal cubic.

Dacă fiecare din puncte se află pe o axă cristalină, planul poate fi specificat indicînd poziţiile punctelor de-a lungul axelor în termenii constantelor de reţea. Dacă, de exemplu, atomii care determină planul au constantele (4, 0, 0), (0, 1,0) (0, 0, 2), relativ la vectorii axelor duşi dintr-o origine, planul poate fi specificat cu ajutorul numerelor (4, 1, 2).

Este mai util pentru analiza structurală de a specifica orientarea unui plan cu ajutorul indicilor lui Miller (fig. 1.3). Indicii (h, k, l) ai lui Miller sînt cele mai mici numere întregi avînd acelaşi raport cu inversele numerelor reprezentînd coordonatele intersecţiei planului cu cele trei axe. Indicii unei direcţii încristal se notează [h, k, l].

1.1. *TIPURI DE REŢELE CRISTALINE*

Forţele care determină coeziunea într-o reţea cristalină sînt fie forţe neorientate (legături ionice, legături metalice, legături Van der Waals) (fig. 1.4), fie forţe orientate (legături covalente, legături de hidrogen). Forţele magnetice au un efect slab asupra coeziunii, iar forţele gravitaţionale sînt neglijabile [1].

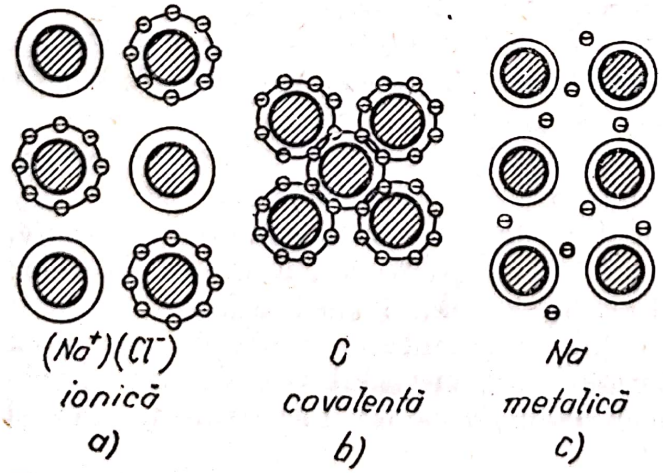


Fig. 1.4. Tipurile de legături ale structurilor solidelor: a) ionică; b) covalentă; c) metalică.

Funcţie de natura legăturii chimice determinate, solidelor cristaline le corespund următoarele tipuri de reţele: reţele ionice, reţele covalente, reţele moleculare, reţele metalice.

Reţelele silicaţilor şi compuşilor oxidici sînt reţele complexe, în acestea întîlnindu-se legături ionice, legături covalente, legături coordinative, legături Van der Waals şi

Scanned with OKEN Scanner

legături de hidrogen. Proprietăţile lor sînt determinate într-o mare măsură, de structura acestora [2].

În tabelul 1.1 sînt prezentate cîteva tipuri mai importante de reţele cristaline, clasificate după natura forţelor de reţea.

Tabelul 1.1

Principalele tipuri de reţele cristaline

Natura particulelor	Natura interacţiunilor în reţea	Orientarea forţelor de reţea	Denumirea reţelei
	A. *Reţele cu un singur fel de forţe de reţea*		
1. Ioni monoatomici	Electrostatică	Neorientate	Ionică
2. Ioni complecşi	Electrostatică	Neorientate	Ionică
3. Atomi identici	Legătură covalentă localizată	Orientată	Atomică (covalentă)
4. Atomi diferiţi	Legătură covalentă localizată	Orientată	Atomică (covalentă)
5. Atomi metalici	Legătură covalentă delocalizată	Neorientată	Metalică
6. Molecule nepolare	Forţe de dispersie London.	Neorientate	Moleculară
7. Molecule polare	Forţe Van der Waals	Neorientate	Moleculară
	B. *Reţele cu două tipuri de forţe de reţea*		
8. Atomi	Legătură covalentă în planele reticulare şi legături Van der Waals între plane.	Orientate în planele reticulare; neorientată între plane.	Atomică stratificată
9. Atomi metalici	Legătură metalică în planele reticulare şi legături Van der Waals între plane.	Neorientate	Metalică stratificată.
10. Ioni	Electrostatică în planele reticulare, legături Van der Waals între plane.	Neorientate	Ionică stratificată.
11. Molecule polare	Legătură Van der Waals şi legături de hidrogen	Neorientate (Van der Waals) şi orientate (legături de hidrogen).	Moleculară

1.1.1. REŢELE IONICE

Reţelele ionice simple sînt alcătuite din ioni pozitivi şi negativi, aşezaţi alternativ, fiecare ion fiind înconjurat de un anumit număr (numărul de coordinare) de ioni de semn contrar, astfel încît să se realizeze o structură cît mai compactă. Atracţia coulombiană dintre ionii de semn opus este mai puternică decît repulsia coulombiană dintre ionii de acelaşi semn, datorită aranjamentului ionilor (fig. 1.5). Configuraţiile electronice ale ionilor din reţelele ionice simple corespund configuraţiilor electronice închise (ca în atomii de gaz inert). Din această cauză, distribuţiile de sarcină din jurul ionilor sînt sferic simetrice.

Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Interacţiunea de rază mare dintre ionii cu sarcinile $\pm q$ este interacţiunea electrostatică atractivă ($\pm q^2/r$), între ionii de semn opus şi repulsivă între ionii

Scanned with OKEN Scanner

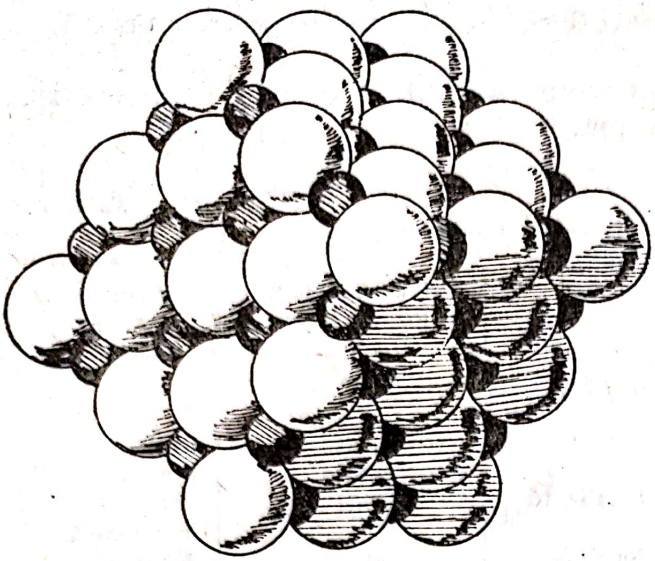


Fig. 1.5. Impachetarea cubică compactă în cazul rețelei NaCl.

de același semn. Ionii se aranjează între ei, în acea structură cristalină care dă cea mai puternică interacție atractivă, compatibilă cu interacția repulsivă* ce se stabilește la distanțe scurte între miezurile ionice. Partea Van der Waals a interacției atractive în cristalele ionice constituie o contribuție relativ mică la energia de coeziune (1—2%). Contribuția principală la energia de legătură a cristalelor ionice este cea electrostatică și se numește energie Madelung [1].

Tăria interacțiunilor dintre ionii care compun rețeaua cristalină se măsoară prin energia de rețea, care reprezintă energia degajată la formarea unui mol de cristale ionice, din ionii aflați în stare gazoasă. Pentru a calcula, cu mai mare exactitate, energia de rețea, trebuie să se țină seama de toate interacțiile. De exemplu, în cazul NaCl, care cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate (fig. 1.6), fie-

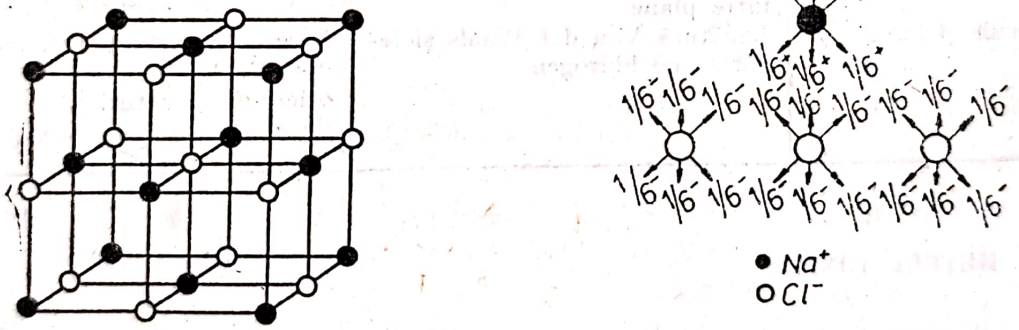


Fig. 1.6. Repartiția cîmpului de forțe într-o rețea ionică de tip NaCl.

* *Interacțiuni repulsive.*

În atomii monoelectronici (hidrogen, deuteriu și ionii hidrogenoizi) nucleul atrage unicul electron, cu o forță proporțională cu cele Z sarcini pozitive. În atomii plurielectronici, în afara interacțiunilor atractive, dintre nucleu și electroni, există interacțiuni repulsive, dintre electroni, care scad forța de atracție a nucleului față de electroni; această forță nu mai este proporțională cu Z, ci cu o sarcină micșorată notată Z_{ef}, care reprezintă sarcina nucleară efectivă.

$Z_{ef} = Z - \sigma$, în care coeficientul σ este numit „constantă de ecranare" și reprezintă acea parte din sarcina pozitivă a nucleului, al cărui efect de atracție este anulat de către repulsiile dintre electroni [3].

Energia potențială a interacțiunilor repulsive este:

$$U_r = + \frac{A}{r^{12}}.$$

Raza de acțiune este de $(3-4) \cdot 10^{-10}$ m, iar tăria forțelor scade cu r^{12}.

Scanned with OKEN Scanner

care ion de un anumit semn, este înconjurat de şase ioni de semn contrar, situaţi la distanţa r. Aceştia, la rîndul lor, sînt înconjuraţi de doisprezece ioni pozitivi Na^+, situaţi la distanţa $2^{1/2}\, r$. A treia vecinătate, la distanţa $3^{1/2}\, r$ conţine opt anioni Cl^-, urmaţi de şase ioni de acelaşi semn, situaţi la distanţa $4^{1/2}\, r$.

Suma acestor energii de interacţiune este:

$$-(1/4\pi\varepsilon_0)\,[(6e^2/r) + (12e^2/2^{1/2}\, r) - (8e^2/3^{1/2}\, r) + (6e^2/2r)] = -Ae^2/4\pi\varepsilon_0 r.$$

Această sumă reprezintă energia de reţea (U).

Pentru un mol de substanţă, $U = -ANe^2/4\pi\varepsilon_0 r$, unde N = numărul lui Avogadro, iar A = constanta lui Madelung, care ţine seama de interacţiunile atractive şi repulsive de natură electrostatică şi este caracteristică pentru fiecare tip de reţea.

Energia de reţea se poate calcula, cu suficientă precizie prin următoarele metode [3]:

- Ciclul Haber-Born, care se bazează pe legile termodinamicii; cunoscînd toate efectele termice implicate într-un proces de transformare fizică sau chimică, mai puţin unul, se poate determina energia de reţea astfel:

$$\text{Energia unei reţele ionice} \rightarrow U = \Delta H^0_{\text{form}} - 1/2D - \Delta H^0_{\text{sublim.}} - (E_i - A),$$

în care:

$\Delta H^0_{\text{form.}}$ = entalpia de formare a substanţei solide din elemente aflate în stare standard;
D = energia de disociere a moleculei;
$\Delta H^0_{\text{sublim.}}$ = entalpia standard de sublimare;
E_i = energia de ionizare;
A = constanta lui Madelung;

- Utilizînd legea lui Hess (efectul termic al unui proces depinde numai de starea iniţială şi finală a sistemului, nu depinde de etapele intermediare pe care acesta le parcurge);
- Utilizînd legea Laplace şi Lavoisier (efectul termic al unui proces de transformare fizic sau chimic este egal şi de semn contrar cu efectul termic al efectului invers).

1.1.2. RAZELE IONICE

Atomii şi ionii nu au o suprafaţă exterioară. De obicei, funcţia de distribuţie a electronilor* atinge un maxim pentru stratul exterior, pentru ca apoi să scadă asimptotic spre zero, odată cu creşterea distanţei de la nucleu.

---

* Electronii se află continuu în contact cu un mediu „subcuantic", în concepţia lui De Broglie, care face ca mişcării acestuia în fază cu unda pe care se află „grefat" să i se suprapună o mişcare cu caracter brownoid cu caracter aleatoriu, care determină între altele o anumită nedeterminare în localizarea spaţială a electronului. Teoria „dublei soluţii" (De Broglie) arată că trebuie să distingem două soluţii ale ecuaţiilor de undă folosite în mecanica ondulatorie, una este unda ψ bine cunoscută, care conform interpretării lui Max Born nu este decît o reprezentare de probabilitate, cealaltă, unda u, care este adevărata descriere a realităţii fizice. În timp ce unda ψ este fictivă şi structura sa omogenă nu comportă nimic ce ar putea permite să localizăm în ea un „corpuscul", unda u comportă o foarte mică regiune singulară de înaltă concentrare a cîmpu-

Scanned with OKEN Scanner

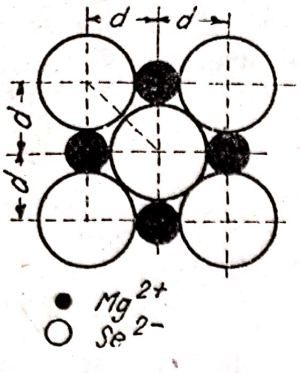


Fig. 1.7. Aşezarea ionilor în reţea; [planul 100].

Devine, astfel, posibil să definim un şir de raze cristaline pentru ioni, într-un astfel de mod, încît razele de doi ioni cu structuri electronice asemănătoare sînt proporţionale cu întinderea relativă în spaţiu a funcţiilor de distribuţie electronică a celor doi ioni, iar suma celor două raze este egală cu distanţa de contact dintre cei doi ioni în cristal (fig. 1.7).

Cunoscînd, la un compus A—B, geometria celulei elementare, distanţa dintre cei doi ioni şi raza unuia dintre ioni, este uşor să se calculeze raza celuilalt ion (Goldschmidt).

La început, razele ionilor au fost evaluate din anumite măsurători fizice, mai tîrziu, acestea au fost măsurate mai exact şi corectate, pe baza unor consideraţii teoretice. În tabelul 1.2 sînt prezentate razele ionice, atomice şi covalente ale elementelor sistemului periodic.

Cînd constanta de reţea, din evaluările făcute pe baza datelor din tabelul 1.2, este mai mică decît valoarea reală (determinată experimental), sugerează faptul că legătura nu este pur ionică, ci, într-o anumită măsură, covalentă şi se datoreşte polarizării* anionilor (deformarea anionilor sub influenţa cationilor). Anionii monoatomici au volume mari, iar electronii lor exteriori sînt slab legaţi; cationii, în general, au volume mici (mai ales cationii metalelor tranziţionale) şi, de multe ori, au sarcină nucleară mare. Devine astfel posibilă o întrepătrundere a orbitalilor atomici** ai anionului cu cei ai cationului, formîndu-se o legătură cu caracter parţial covalent.

---

lui care constituie corpusculul în sensul îngust al noţiunii, dar în afara acestei foarte mici regiuni, această undă coincide sensibil cu unda omogenă concepută de mecanica ondulatorie uzuală. Pe această undă de bază este într-un fel „grefat" corpusculul care este obligat să se mişte într-o manieră care este legată de propagarea undei de bază (corpusculul în undă se deplasează aşa fel încît vibraţia sa internă rămîne întotdeauna în fază cu unda care îl poartă).

Teoria „dublei soluţii" atribuie corpusculului o traiectorie definită matematic ca fiind o linie ortogonală cu suprafeţe de fază egale cu ale undei u. Aceasta conduce la localizarea prezenţei corpusculului în punctul de coordonate x, y, z la momentul t, ca o probabilitate egală cu pătratul modulului funcţiei de undă ψ, $|\psi\ (x, y, z, t)|^2$.

* Polarizabilitatea atomului, ionului sau moleculei, α, este o constantă caracteristică fiecărui atom, ion sau moleculă şi este o măsură a deformabilităţii învelişului electronic sub influenţa unui cîmp electric exterior. Are dimensiuni de volum (m^3, cm^3).

Polarizabilitatea medie a moleculei, $\bar{\alpha}$, se determină prin măsurători ale refracţiei moleculare ($R_H = \Sigma R_A$), folosind relaţia L. V. Lorentz şi H. A. Lorentz:

$$R_H = \frac{4}{3}\pi N\bar{\alpha} = (n^2 - 1)\ M/(n^2 + 2)d = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]\ V$$

$$\bar{\alpha} = 3/4\ \ \pi N[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]M/d = 3/4\ \ \pi N[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]\ \ V$$

în care: N = numărul lui Avogadro; M = masa moleculară; d = densitatea; n = indicele de refracţie. $\bar{\alpha}$ se mai poate calcula cunoscînd polarizabilităţile atomilor şi legăturile ce compun molecula, acestea fiind aditive. Polarizabilitatea creşte cu creşterea razei atomice.

** Datorită caracterului ondulatoriu al electronilor, noţiunea de orbită, compatibilă pentru caracterul corpuscular, a devenit „orbital", definind prin aceasta funcţia de undă tridimensională, asociată electronului. Semnificaţia fizică a „funcţiei de undă orbitale" sau orbital este dată de densitatea de electroni din jurul nucleului (determinată de pătratul funcţiei de undă) sau de probabilitatea ca particula, căreia i s-a ataşat funcţia de undă $\psi\ (x, y, z)$ „să se afle în elementul de volum $dV = dx\ dy\ dz$ din jurul punctului de coordonate x, y, z.

Orbitalii sînt notaţi cu s, p, d, f (din spectroscopie) şi au simetrii şi energii diferite.

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Z — 20 Ca — Simbol
40,08 — A(u)
Raza covalentă ($m \times 10^{10}$) — 1,74 Å — 0,99(+2) — Raza ionică ($m \times 10^{10}$)
1440 — Temperatura de fierbere (°C)
838 — Temperatura de topire (°C)

A În paranteză s-au trecut razele atomice

I	1	1 H 1,00797 0,37 2,08(-1) -252,7 -259,2															2 He 4,0026 0,93 – -268,9 -269,7
II	2	3 Li 6,939 1,34 0,60(+1) 1330 108,5	4 Be 9,0122 0,90 0,31(+2) 2770 1277											5 B 10,811 0,82 0,20(+3) – 2030	6 C 12,011 0,77 2,60(-4) 1830 3727(9)	7 N 14,0067 0,75 1,71(-3) -195,8 -210	8 O 15,9994 0,73 1,40(-2) -183 -218,8	9 F 18,9984 0,72 1,36(-1) -188,2 -219,6	10 Ne 20,183 1,31 – -246 -248,6
III	3	11 Na 22,9898 1,54 0,95(+1) 892 97,8	12 Mg 24,312 1,30 0,65(+2) 1107 650											13 Al 26,9815 1,18 0,50(+3) 2450 660	14 Si 28,086 1,11 2,71(-4) 2680 1410	15 P 30,9738 1,06 2,12(-3) 280 44,2	16 S 32,064 1,02 1,84(-2) 444,6 119,0	17 Cl 35,453 0,99 1,81(-1) -34,7 -101,0	18 Ar 39,948 1,74 – -185,8 -189,4
IV	4	19 K 39,102 1,95 1,33(+1) 760 63,7	20 Ca 40,08 1,74 0,99(+2) 1440 838	21 Sc 44,956 1,44 0,81(+3) 2730 1539	22 Ti 47,90 1,36 0,68(+4) 3260 1668	23 V 50,942 (1,34) 0,59(+5) 3450 1900	24 Cr 51,996 (1,27) 0,69(+3) 2665 1875	25 Mn 54,938 (1,26) 0,80(+2) 2150 1245	26 Fe 55,847 (1,26) 0,76(+2) 3000 1536	27 Co 58,93 (1,25) 0,78(+2) 2900 1495	28 Ni 58,71 (1,24) 0,78(+2) 2730 1453	29 Cu 63,54 1,38 0,69(+2) 2595 1083	30 Zn 65,37 1,31 0,74(+2) 906 419,5	31 Ga 69,72 1,26 0,62(+3) 2237 29,8	32 Ge 72,59 1,22 0,93(+2) 2830 937,4	33 As 74,922 1,19 2,22(-3) 613 817	34 Se 78,96 1,16 1,98(-2) 685 217	35 Br 79,909 1,14 1,95(-1) 58 -7,2	36 Kr 83,80 1,89 – -152 -157,3
V	5	37 Rb 85,47 2,11 1,48(+1) 688 38,9	38 Sr 87,62 1,92 1,13(+2) 1380 768	39 Y 88,905 1,62 0,93(+3) 2927 1509	40 Zr 91,22 1,48 0,80(+4) 3580 1852	41 Nb 92,906 (1,46) 0,70(+5) 3300 2415	42 Mo 95,94 (1,39) 0,68(+4) 5560 2610	43 [Tc] (99) (1,36) – – 2200	44 Ru 101,07 (1,34) 0,69(+3) 4900 2500	45 Rh 102,9 (1,34) 0,86(+2) 4500 1966	46 Pd 106,4 (1,24) 0,50(+2) 3980 1552	47 Ag 107,875 1,53 1,26(+1) 2210 960,8	48 Cd 112,4 1,48 0,97(+2) 765 320,9	49 In 114,8 1,44 0,81(+3) 2000 156,2	50 Sn 118,69 1,41 1,12(+2) 2270 231,9	51 Sb 121,75 1,38 2,45(-3) 1380 630,5	52 Te 127,6 1,35 2,21(-2) 989,8 449,5	53 I 126,90 1,33 2,16(-1) 183 113,7	54 Xe 131,30 2,09 – -108,0 -111,9
VI	6	55 Cs 132,905 2,25 1,69(+1) 690 28,7	56 Ba 137,34 1,98 1,35(+2) 1640 714	57 La* 138,91 1,69 1,15(+3) 2927 920	72 Hf 178,49 (1,58) 0,81(+4) 5400 2222	73 Ta 180,948 (1,46) 0,73(+5) 5425 2996	74 W 183,85 (1,39) 0,64(+4) 5930 3410	75 Re 186,2 (1,37) – 5900 3180	76 Os 190,2 (1,35) 0,67(+4) 5500 2700	77 Ir 192,2 (1,36) 0,66(+4) 5300 2454	78 Pt 195,09 (1,38) 0,52(+2) 4530 1769	79 Au 196,967 1,50 1,37(+1) 2970 1063	80 Hg 200,59 1,49 1,10(+2) 357 -38,4	81 Tl 204,37 1,48 0,95(+3) 1453 303	81 Pb 207,19 1,47 1,20(+2) 1725 327,4	82 Bi 208,98 1,46 1,20(+3) 1560 271,3	83 Po [210] (1,76) – – 254	84 At [213] – – – (302)	85 Rn [222] 2,14 – (-61,8) (-71)
VII	7	87 Fr [223] – 1,76(+1) – (27)	88 Ra [226] – 1,40(+2) – –	89 Ac** [227] – 1,18(+3) 3300 1050	104 [Ku] – – – – –	105 [Hn] – – – – –	106 [ ] – – – – –												

VI	*	58 Ce 140,12 1,65 1,11 3 3468 795	59 Pr 140,907 1,65 1,09(+3) 3127 935	60 Nd 144,27 164 108(+3) 3027 1024	61 [Pm] [147] – 106(+3) (1027)	62 Sm 150,35 1,66 1,04(+3) 1900 1072	63 Eu 151,96 – 1,12(+2) 1439 826	64 Gd 157,25 1,61 1,02(+3) 3000 1312	65 Tb 158,92 1,59 1,00(+3) 2800 1356	66 Dy 162,5 1,59 0,99(+3) 2600 1407	67 Ho 164,93 1,58 0,97(+3) 2600 1461	68 Er 167,26 1,57 0,96(+3) 2900 1497	69 Tm 168,93 1,56 0,95(+3) 1727 1545	70 Yb 173,04 1,70 1,13(+2) 1427 824	71 Lu 174,97 1,56 0,93(+3) 3327 1652
VII	**	90 Th 232,038 1,65 1,14(+3) 3850	91 Pa [23] – 1,12(+3) –	92 U 238,04 1,42 1,11(+3) 3818	93 [Np] [237] – 1,09(+3) –	94 [Pu] [242] – 107 3 3235 640	95 [Am] [243] – 1,06 3 –	96 [Cm] [247] –	97 [Bk] [247]	98 [Cf] [251]	99 [Es] [254]	100 [Fm] [253]	101 [Md] [256]	102 [No] [254]	103 [Lr] [257]

Scanned with OKEN Scanner

Între electrovalența pură și covalența pură există o trecere practic continuă. Existența unor legături cu caracter parțial ionic-covalent, explică multe dintre proprietățile fizice și chimice, precum și particularitățile cristalelor diferitelor substanțe.

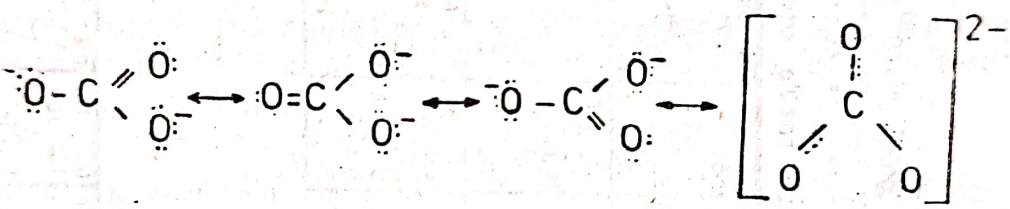
Rețele cu ioni complecși. Dacă unul dintre ionii unui compus ionic este complex, sau ambii ioni ai acestuia sînt complecși, ei se atrag, în principiu, la fel ca ionii monoatomici și mențin coeziunea rețelei prin forțe electrostatice.

Legăturile din interiorul ionului complex sînt, în majoritatea cazurilor, covalente.

Structura ionilor complecși poate fi liniară, unghiulară, plană, piramidală, tetraedrică, octaedrică etc.

Rețeaua calcitei ($CaCO_3$), de exemplu, este alcătuită din ioni de Ca^{2+} și ioni de CO_3^{2-}, așezați ca în rețeaua de NaCl, dar, din cauza formei diferite a ionului de CO_3^{2-}, celula elementară a calcitei are forma unui romboedru (sistemul romboedric).

În rețeaua calcitei, ionii CO_3^{2-} au structură plană, simetrică cu cele trei distanțe C—O egale între ele, iar unghiul O—C—O este de 120°, așa cum prevede teoria rezonanței (electronii p din ionul CO_3^{2-} nu ocupă poziții fixe într-o anumită legătură C = O, sînt delocalizați, fiind distribuiți uniform între mai multe legături. Datorită caracterului parțial de dublă legătură, hibrizii de rezonanță au structură plană).



Determinarea razelor ionice. Poziția ionilor în rețeaua cristalină și distanțele între ionii așezați la nodurile rețelei, adică parametrii *d* ai rețelei, se pot determina folosind difracția (interferența) fasciculelor reflectate de raze röentgen.

Din observarea unor fenomene care se regăsesc constant, s-a ajuns să se stabilească regulile cristalochimice. Astfel, s-a dedus că ionii, deși nu au formă definită, ocupă în cristal un spațiu corespunzător sferei lor de acțiune și că aceste sfere vin în atingere unele cu altele. La halogenurile alcaline, diferența *distanțelor interionice a două săruri rămîne constantă, cînd variază numai cationii sau anionii.* De aici s-a dedus că distanța interionică, adică parametrul *d* al rețelei, este suma razelor a doi ioni vecini. În exemplul din fig. 1.7, în cazul MgSe, parametrul rețelei este

$$d = \text{raza ionului } Se^{2-} + \text{raza ionului } Mg^{2+}$$

Se admite că anionii au raze mari, ei vin în contact unii cu alții, iar cationii, avînd raze mici, se așază în golurile dintre sferele anionilor (fig. 1.7).

Astfel, dacă se măsoară parametrii rețelelor la MgSe și MnSe, se găsește aceeași valoare $d = 2{,}73$ Å; de asemenea, la MgS și MnS, parametrii rețelelor au aceeași valoare $d = 2{,}60$Å; aceste constatări nu pot fi explicate decît dacă se admite că anionii vin în contact și formează o structură cubică compactă, așa cum se arată în fig. 1.7. Din calculul geometric rezultă că raza ionului Se^{2-} $= d\frac{\sqrt{2}}{2} = 2{,}73\frac{\sqrt{2}}{2} = 1{,}93$Å; raza ionului $Mg^{2+} = 2{,}73 - 1{,}93 = 0{,}80$Å.

Scanned with OKEN Scanner

Măsurînd parametrul rețelei d la periclaz (MgO), care are tot o structură cubică, se găsește valoarea $d = 2{,}100$Å. De aici se deduce raza ionului $O^{2-} = 2{,}1 - 0{,}8 = 1{,}30$Å.

Razele ionice ale elementelor chimice în cadrul sistemului periodic. În modul expus mai înainte se pot deduce rînd pe rînd razele ionice la toate elementele chimice.

Observînd variația razelor ionice ale elementelor (tabelul 1.2) în sistemul periodic, se deduc următoarele reguli:

- Razele ionice la cationi scad odată cu creșterea numărului atomic; cu creșterea valenței scade raza ionică a elementelor. Sarcina nucleului crește și, în consecință, ionii sînt mai puternic atrași, ceea ce face ca raza ionică să fie mai mică. Aceasta este *regula scăderii periodice pe orizontală;*
- Razele ionice ale elementelor cu aceeași valență cresc cu numărul învelișurilor de electroni, aceasta este *regula creșterii periodice pe verticală;*
- Razele ionice la cationi rămîn aproape constante pe diagonală, aceasta constituie *regula diagonalei;*
- La același element, raza ionică variază cu starea de ionizare și anume, crește cu numărul sarcinilor negative și scade cu creșterea sarcinilor pozitive. Exemplu: Pb^{4+} (0,84 Å), Pb^{2+} (1,32 Å), Pb^{+} (1,75 Å), Pb^{4-} (2,15 Å).

Polarizarea ionilor. O însușire deosebit de importantă este efectul de deformare a razelor ionice, datorat influenței reciproce a cationilor și anionilor. Prin influența cîmpului electrostatic este posibilă *deformarea învelișurilor electronice.* Polarizarea dă naștere unui *dipol electric,* la care centrul de greutate ipotetic al sarcinilor pozitive nu coincide cu cel al sarcinilor negative ci este deplasat cu o cîtime exprimată printr-un *dipolmoment* Acțiunea polarizantă este determinată de cation, prin acțiunea electrostatică asupra învelișului electronic al anionilor, avînd ca rezultat micșorarea distanței dintre ioni, deci micșorarea razei ionice.

Structura unui compus cristalin ionic este condiționată de mărimea relativă a ionilor care îl alcătuiesc și de starea de polarizare a ionilor componenți.

1.1.3. REȚELE COVALENTE

Rețelele covalente sînt alcătuite din atomi legați prin toate covalențele lor de alți atomi, legați la rîndul lor de alții, așa încît tot cristalul formează, în realitate, o „moleculă" uriașă.

O rețea covalentă tipică este cea a diamantului, în care atomii de carbon sînt hibridizați* sp^3. Unghiul dintre două legături covalente este de 109°28′, fiecare atom de carbon fiind înconjurat tetraedric de alți patru atomi de carbon.

* Se știe că numai atomii izolați conțin orbitali atomici „puri" sau nedeformați. Cînd atomii interacționează pentru a forma legături chimice, orbitalii lor exteriori (de valență), se deformează. În unele cazuri, deformarea este de așa natură, încît orbitalii stratului de valență își modifică forma, energia, distribuția în jurul nucleului, iar uneori chiar numărul electronilor, iar atomul trece într-o stare excitată, numită „stare de valență". În mecanica cuantică, această stare se interpretează prin combinarea liniară a orbitalilor atomici, adică prin însumarea algebrică a funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici puri din stratul de valență. Rezultă funcții de undă noi, numite funcții hibride, iar orbitalii se numesc hibridizați sau hibrizi. Se consideră că la hibridizare, pot participa de la doi la doisprezece orbitali atomici din stratul de valență. Numărul orbitalilor hibrizi (adică a funcțiilor de unde hibride) este egal cu numărul orbitalilor (funcțiilor orbitale) de proveniență. Forma orbitalului hibrid și dirijarea lui în spațiu, care depinde de felul orbitalilor atomici de proveniență și respectiv de numărul lor, se pot determina prin însumare grafică. Astfel, prin

Scanned with OKEN Scanner

Rețele covalente de același tip cu cea a diamantului, se mai întîlnesc la siliciu, germaniu și staniu.

Spre deosebire de rețelele ionice și metalice, în care particulele componente (ioni, atomi) sînt menținute în pozițiile lor prin forțe nedirijate (electrovalența, legătura metalică), iar structura lor este determinată de tendința ionilor, respectiv a atomilor, de a adopta aranjarea cea mai compactă, compatibilă cu raza lor, în rețelele covalente, datorită naturii lor determinată mecanic cuantic, covalențele sînt forțe dirijate în spațiu.

Deși principiul „compactității" maxime nu se mai repectă (în rețeaua diamantului, atomii de carbon ocupă numai 34% din spațiul disponibil, față de 74% în rețele compacte de sfere egale), rețelele covalente sînt rețele foarte puternice, datorită naturii covalente a legăturii și a energiei mari a acestei legături.

Funcție de „electronegativitatea"* elementelor componente, legăturile covalente nu sînt decît în anumite cazuri 100% covalente, avînd un caracter mai mult sau mai puțin ionic.

---

combinarea unui orbital $2s$ cu unul $2p$, rezultă doi orbitali hibrizi care se notează cu sp. Dacă orbitalul s se combină liniar cu doi sau trei orbitali p, forma orbitalilor hibrizi rămîne aceeași ca la orbitalii hibrizi sp (trei orbitali hibrizi simbolizați sp^2 și patru orbitali hibrizi simbolizați sp^3).

Atomii care posedă orbitali d în stratul de valență pot forma cu aceștia orbitali hibrizi. În tabelul 1.3 sînt prezentate tipurile de orbitali moleculari și orbitalii atomici de proveniență.

Tabelul 1.3

Orbitalii atomici de proveniență		Orbital molecular rezultat		
Tipul orbitalului atomic	Nr. lobilor participanți	Număr cuantic secundar (orbital)	Orbital de legătură	Orbital de antilegătură
s—s	1+1	0	σ(s+s)	σ*(s—s)
p—p	1+1	0	σ(p—p)	σ*(p+p)
d—d	1+1	0	σ(d—d)	σ*(d+d)
s—p	1+1	0	σ(s—p)	σ*(s+p)
s—d	1+1	0	σ(s+d)	σ*(s—d)
p—d	1+1	0	σ(p+d)	σ*(p—d)
p—p	2+2	1	π(p+p)	π*(p—p)
d—d	2+2	1	π(d+d)	π*(d—d)
f—f	2+2	1	π(f+f)	π*(f—f)
p—d	2+2	1	π(p+d)	π*(p—d)
p—f	2+2	1	π(p+f)	π*(p—f)
d—f	2+2	1	π(d+f)	π*(d—f)
d—d	4+4	2	δ(d+d)	δ*(d—d)
f—f	4+4	2	δ(f+f)	δ*(f—f)
d—f	4+4	2	δ(d+f)	δ*(d—f)
f—f	8+8	3	φ(f+f)	φ*(f—f)

* Pauling [4] a definit noțiunea de „electronegativitate" prin puterea unui atom legat cu alt atom de a atrage către el „norul" electronic al legăturii covalente.

Această noțiune diferă de „afinitatea pentru electron" care se referă la atomul izolat. Pentru caracterizarea „electronegativității", Pauling propune utilizarea unor coeficienți de electro-

Scanned with OKEN Scanner

După Pauling, caracterul ionic al unei legături covalente este determinat de diferența de electronegativități a atomilor componenți. (Cu cît elementele au o diferență mai mare de electronegativități, cu atît este mai mare cantitatea relativă de caracter ionic al legăturii dintre ele. Cînd diferența de electronegativitate este de 1,7, legătura are 50% caracter ionic).

1.1.4. RAZE COVALENTE

Razele covalente din tabelul 1.2 sînt valabile numai pentru atomii legați prin legături simple σ. Razele covalente (fig. 1.8) variază cu tipul de hibridizare al atomilor (fig. 1.9) sau cu așa-numita „multiplicitate" a legăturii chimice: legătura simplă σ, legătura dublă σ π, legătura triplă σ 2π. Legăturile duble și triple sînt mai scurte decît cele simple, în consecință și razele covalente sînt mai mici. În urma determinării cu ajutorul spectrelor de radiații roentgen, spectrelor de microunde, IR, difracției de neutroni etc. (precizia metodelor ajunge chiar pînă la ± 0,001 Å) a unui număr mare de distanțe interatomice, s-a ajuns la conclu

---

negativitate ($\bar{x}_E$), care reprezintă numere relative raportate la standardul arbitrar, $\bar{x}_{Li} = 1$. Coeficientul de electronegativitate al unui element oarecare se calculează după relația:

$$\bar{x}_A - \bar{x}_B = C(|\Delta|)^{1/2} \text{ unde } C = 0{,}1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta = E'_{AB} - E_{AB} = E'_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2$$

E'_{AB} — energia legăturii AB determinată experimental

$$E_{AB} = (E_{AA} + E_{BB})/2$$

$$\bar{x}_A - \bar{x}_B = C[|E'_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2|]1/2$$

E_{AA}, E_{BB}, E_{AB} — energia cedată la formarea fiecărei legături din atomii aflați inițial în stare izolată. (Acestea sînt egale cu energia absorbită la desfacerea legăturii).

Alte metode de determinare a electronegativității au fost elaborate de Mullikan, Allred și Rochow. Mullikan caracterizează electronegativitatea prin două mărimi fizice: energia de ionizare a primului electron (E_i) și afinitatea pentru electron (A) a elementului, sugerînd că pentru elementele monovalente, semisuma celor două energii este o măsură nemijlocită a electronegativității.

Principalul dezavantaj al metodei Mullikan este dificultatea de determinare a afinității pentru electron a elementelor.

Allred și Rochow consideră electronegativitatea elementelor proporțională cu forța de atracție coulombiană exercitată de nucleu asupra unui electron care realizează legătura conform relației:

$$F = e^2 Z_{ef}/4\pi^2\varepsilon_0 r^2,$$

în care: r = raza covalentă, în m;

ε_0 = permitivitatea vidului = $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ F · m^{-1}

Este cea mai răspîndită metodă, existînd metode pentru determinarea Z_{ef} și a razei covalente, neajunsul constă însă în aceea că raza covalentă a unui atom, în general nu este aceeași în toți compușii lui, depinzînd de felul legăturii; rezultă pentru același element, electronegativități diferite în compuși diferiți.

Pentru a aduce valorile calculate, prin cele două metode, în concordanță cu scara Pauling, se folosesc relațiile:

$$\bar{x}_E = (E_i + A)/2 \times 3{,}15\,; \quad \bar{x}_E = (0{,}359 \times 10^{20} \times Z_{ef}/r^2) + 0{,}744$$

E_i și A — exprimate în eV.

Scanned with OKEN Scanner

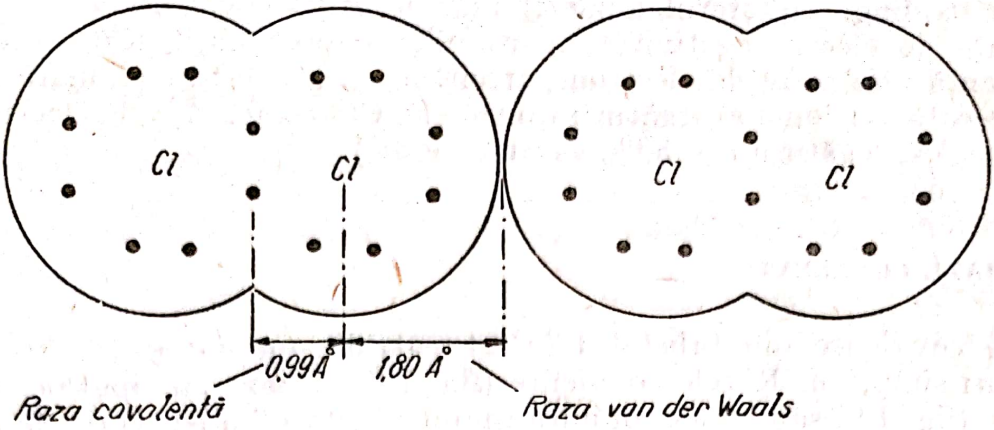


Fig. 1.8. Razele covalente şi razele van der Waals pentru atomul de clor.

zia că distanţele între atomii de acelaşi fel sînt aproximativ egale cu suma razelor atomice. Lungimea legăturii între doi atomi diferiţi A—B este aproximativ egală cu media aritmetică între distanţele A—A şi B—B.

Schomaker — Stevenson determină lungimea covalenţei, funcţie de raza atomică şi electronegativitatea elementelor [4].

$$\bar{r} = \bar{r}_A + \bar{r}_B - 0{,}09\,(\bar{x}_A - \bar{x}_B)$$

Regula aditivităţii distanţelor interatomice nu este generală. Din abaterile de la această regulă, se pot trage concluzii cu privire la natura legăturilor dintre atomi. Se observă alungiri semnificative ale legăturilor duble şi scurtări ale legăturilor simple, faţă de valorile calculate pe baza aditivităţii la molecule, în care au loc delocalizări de electroni π sau de electroni neparticipanţi (fenomen cunoscut sub numele de „rezonanţă").

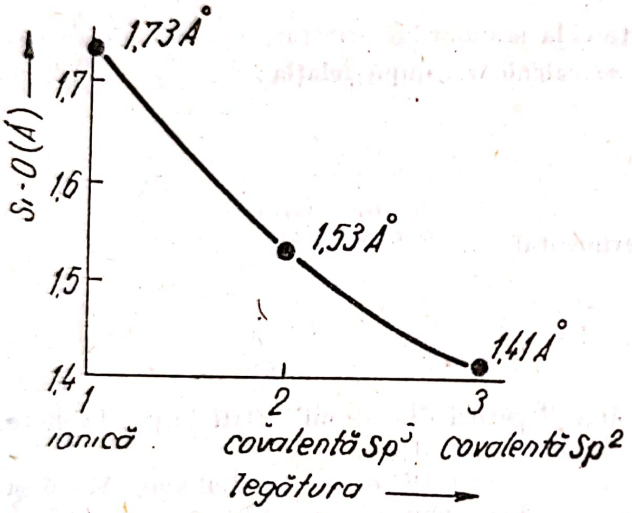


Fig. 1.9. Legătura Si—O în funcţie de distanţa interatomică. Pauling [5]

Un caz interesant se întîlneşte la siliciu, care, ca element al perioadei a treia, nu formează legături π stabile cu orbitalii p, deoarece raza lor atomică fiind mare şi legătura σ lungă, nu permit suprapunerea suficientă a orbitalilor $3p$ pentru formarea legăturilor π pp stabile; de aceea, la aceste elemente, legătura multiplă se formează de obicei cu orbitalii care sînt mai extinşi în spaţiu. În $[SiO_4]^{4-}$ se formează, pe lîngă cele patru legături σ cu orbitalii hibridizaţi (sp^3) ai atomului central (configuraţia tetraedrică), cu cîte un electron de la fiecare atom de oxigen şi două legături π (pd) delocalizate, coordinative, pentacentrice cu participarea orbitalilor p de la atomii de oxigen şi a orbitalilor $d_{(y)}$ adică $d_{x^2-y^2}$ şi d_{z^2} care au lobii orientaţi de-a lungul axelor de coordonate. Delocalizarea la toate nucleele a celor două legături π coordinative ($p \rightarrow d$) din $[SiO_4]^{4-}$, are un efect stabilizant puternic, în toate combinaţiile în care se formează.

Coordinaţia $[SiO_4]^{4-}$ este tetraedrică, dar aşezarea geometrică în spaţiu este diferită, după natura legăturilor chimice. În fig. 1.10 se arată configuraţie electronică a punţii de oxigen Si—O—Si pentru cazul (a) legăturii hibridizate σ sp^3, cînd unghiul axelor Si — O — Si este 109,5°; pentru cazul (b), hibridizarea

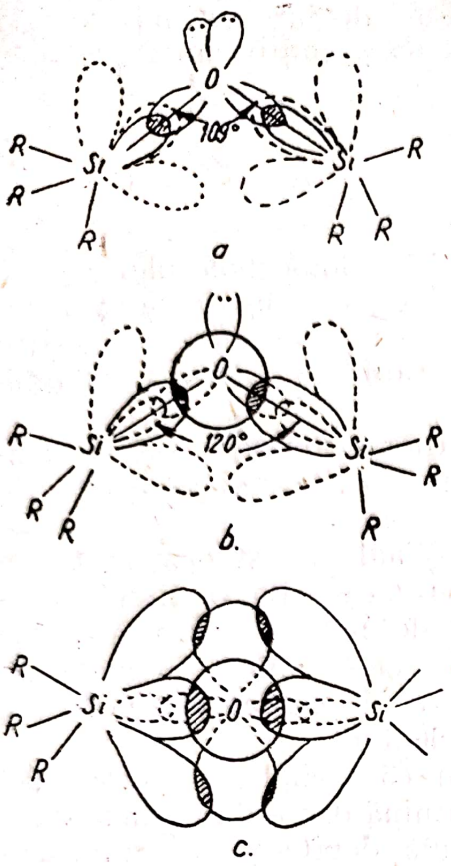


Fig. 1.10. Configuraţia electronică a punţii Si—O—Si; a) hibridizarea sp^3; b) hibridizarea sp^2; c) hibridizarea sp. A. Lazarev [5].

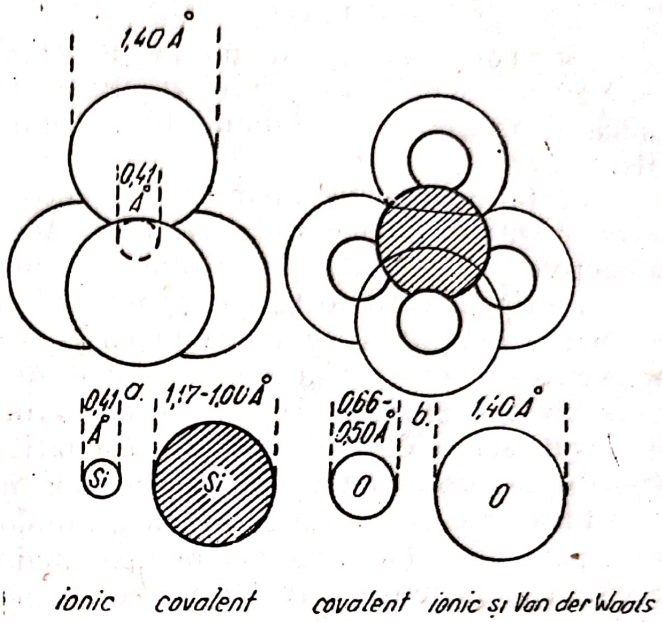


Fig. 1.11. Modelele tetraedrului $[SiO_4]$: a) ionic; b) covalent. Prianişnikov [6].

πsp^2, cînd unghiul axelor Si — O — Si este 120°; pentru cazul (c), hibridizarea $(p \rightarrow d)\pi sp$, cînd unghiul axelor Si — O — Si este 180° [5].

În cazul silicaţilor, unghiul Si — O — Si variază între 130 — 160°, de unde rezultă că legătura punţii de oxigen corespunde cel mai frecvent stării intermediare între hibridizarea sp^2 şi sp, apreciindu-se că legăturile π joacă un rol important şi că legăturile au caracter intermediar (la cuarţ, unghiul este 142°, la cristobalit 150°).

Coordinaţia $[SiO_4]^{4-}$ nu respectă o geometrie tetraedrică riguroasă. Figura 1.11 arată modelul limită al aşezării grupei, dacă legăturile ar fi pur ionice [6] (a), dacă legăturile ar fi exclusiv covalente (b). Ponderea legăturilor variază de la silicat la silicat.

1.1.5. REŢELE MOLECULARE

1.1.5.1. *REŢELE VAN DER WAALS*

Speciile moleculare neutre sau ionice, saturate din punct de vedere al valenţei atomilor, interacţionează prin forţe Van der Waals. Aceste forţe determină stările condensate ale substanţelor, starea lichidă şi cea solidă şi reprezintă cele mai slabe interacţiuni dintre nuclee şi electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Forţele Van der Waals se compun din trei tipuri de interacţiuni, energia acestora putînd fi exprimată printr-o relaţie matematică avînd formula generală:

$$U = -\frac{A}{r^6}, \text{ în care}$$

A — coeficient;
r — distanţa dintre nucleele cele mai apropiate din două molecule.

Se vede că energia de interacţie (U) este negativă, ceea ce înseamnă că forţele Van der Waals sînt atractive. Raza de acţiune (r) a acestor forţe este foarte mică (de ordinul a 2—3 diametre moleculare) şi scade rapid cu creşterea distanţei ($U \cong 1/r^6$).

Forţele repulsive apar între electronii învelişurilor exterioare ale moleculelor şi între nucleele slab ecranate. Aceste forţe sînt însă mai slabe decît cele atractive şi au o rază de acţiune mai mică.

Teoria privind forţele intermoleculare Van der Waals a fost dezvoltată de fizicianul London, care a stabilit că ponderea cea mai mare a interacţiunii intermoleculare o au aşa-numitele „forţe de dispersie" de natură cuantică (forţe de schimb cuantice). Acestea apar datorită oscilaţiei electronilor din moleculă în jurul nucleelor constituente, oscilaţie determinată de caracterul incert de distribuţie probabilistică a electronilor în jurul nucleului.

Prin calcule mecanic-cuantice, London a stabilit că oscilaţiile sincrone ale unei perechi de molecule vecine apar mai des şi determină o stabilitate mai mare decît cele asincrone. În primul caz, fiecare moleculă devine un dipol instantaneu; cele două molecule vecine atrăgîndu-se prin forţe electrostatice dintre dipolii induşi: dipol (instantaneu) — dipol (instantaneu). În momentul următor (după 10^{-8} — 10^{-10} secunde), oscilaţia continuîndu-se în sens opus (cu o frecvenţă caracteristică ν), moleculele revin la starea de echilibru cînd centrul sarcinilor pozitive şi negative coincide, pentru ca apoi oscilaţia să continue în sens opus.

În majoritatea cazurilor, contribuţia cea mai mare la coeziunea moleculară o au forţele de dispersie (în cazul celor nepolare, contribuţia este de 100%). Moleculele care posedă moment electric permanent, interacţionează şi prin dipolii lor permanenţi, prin forţe orientate (Keesom).

Tăria acestor forţe este influenţată de temperatură; la creşterea acesteia, are loc o perturbare a orientării reciproce a dipolilor, apare o interacţiune mutuală determinînd o creştere a momentului electric cu o cantitate denumită dipol indus. Această interacţiune se cunoaşte sub denumirea de forţe de inducţie Debye. Cele trei tipuri de forţe (London, Keesom, Debye) asigură coeziunea moleculară. Contribuţia lor este inegală, forţelor London revenindu-le cota cea mai mare de interacţiune moleculară.

Cele mai simple reţele Van der Waals sînt cele ale gazelor rare, care sînt alcătuite din atomi.

1.1.5.2. *REŢELE CU LEGĂTURI DE HIDROGEN*

Cînd hidrogenul este legat de un element puternic electronegativ (F, O, N), hidrogenul se leagă de unul din atomii electronegativi şi printr-o legătură de tip special (marcată punctat în formule). Legătura de hidrogen nu este o legătură covalentă (deoarece atomul de hidrogen nu poate folosi într-o legătură

cu alt element, decît orbitalul 1s care este ocupat de electroni), ci este de natură electrostatică de un tip special, depinzînd de prezența unui atom de hidrogen legat covalent și a doi atomi puternic electronegativi.

Atomul de hidrogen legat covalent are sarcina pozitivă a nucleului slab ecranată de electronii covalenți care sînt puternic atrași de nucleul elementului electronegativ (legătura este puternic polarizată) și, de aceea, poate exercita o forță de atracție asupra unui alt atom electronegativ.

Legătura de hidrogen se întîlnește în rețele moleculare simple (gheața), dar și în rețele complexe, cum ar fi cele stratificate, structurile compușilor oxidici hidratați, rețele de polimeri etc.

1.1.6. REȚELE METALICE

Metalele și aliajele lor în starea solidă normală, reprezintă ansambluri de atomi legați între ei prin electronii de valență care își pierd apartenența la propriul nucleu, adică se delocalizează (se extind la toate nucleele). Un asemenea sistem se numește rețea metalică. În rețeaua metalică, delocalizarea se produce pe direcțiile de coordinare ale atomilor învecinați, de obicei, în mod egal. Pentru interpretarea legăturii metalice în rețeaua metalică, ca și în cazul legăturilor delocalizate din molecule, se recurge la așa-numitele „structuri limită". Se consideră că în metale, rezonanța structurilor limită este atît sincronă, cît și asincronă. Apare, ca urmare a rezonanței asincrone, o structură ionică. Această structură, care determină o stabilitate mare a rețelei, presupune existența la fiecare atom

Rezonanță sincronă Rezonanță asincronă

a unui orbital liber în stratul de valență, în care să poată coordina perechea de electroni cînd atomul trece în starea de anion. Acest orbital se consideră a fi orbitalul metalic a cărui pondere în realizarea legătuii metalice este cea mai mare. Numărul de electroni neîmperecheați, care rezultă pentru fiecare atom de metal prin decuplarea electronilor la hibridizarea orbitalilor din stratul de valență și pe care acesta îl folosește pentru formarea legăturilor în rețea, reprezintă valența metalică. Valoarea acestuia nu poate depăși cifra șase, deoarece în jurul unui atom nu se pot coordina atomi vecini pe mai mult de șase direcții.

1.2. *TIPURI DE COORDINAȚIE*

Numărul de coordinație este o noțiune pur geometrică, fără implicații cu privire la natura legăturilor dintre particule și desemnează numărul de ioni, molecule sau atomi din imediata vecinătate a unui ion, moleculă sau atom dintr-o rețea. Variază între 3 și 12.

Geometria aranjării ionilor în rețelele ionice este determinată de dimensiunea ionilor care trebuie să se atingă pentru a da rețele compacte și stabile și de starea de polarizare a ionilor componenți.

Scanned with OKEN Scanner

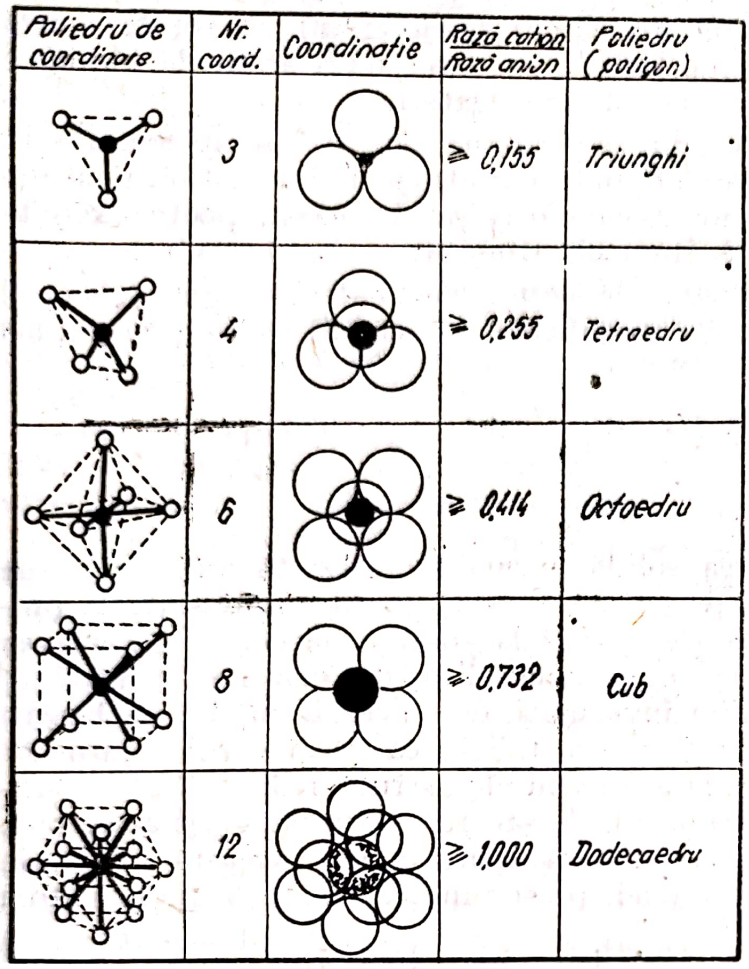


Fig. 1.12. Tipurile de coordinație.

În cazul rețelelor ionice în care fenomenul de polarizare reciprocă a ionilor este apreciabil, legăturile capătă o componentă covalentă orientată, iar criteriul compactității maxime și al raportului rază cation/rază anion sînt numai în parte respectate.

În cazul rețelelor covalente, numărul de coordinație este determinat de tipul hibridizării, astfel pentru hibridizarea sp^2 — 3 triunghi, sp^3 — 4 tetraedru, sp^3d^2—6 octaedru.

În cazul rețelelor cu ioni complecși, cu legături coordinative în cadrul structurii ionului complex, numărul de coordinație este determinat de tipul de hibridizare al atomului sau atomilor centrali (sp^2, d^2s—3 triunghi; sp^3; d^3s—4 tetraedru; d^2sp^3, sp^3d^3—6 — octaedru).

În fig. 1.12 sînt redate coordinațiile cu numerele 3, 4, 6, 8, 12.

În cazul cînd raportul raza cation/raza anion are valori intermediare valorilor limită arătate în fig. 1.12, coordinația este posibilă datorită efectului de polarizare a ionilor componenți, care, așa cum s-a arătat mai înainte, restrînge razele ionice. În felul acesta se explică și faptul că unii cationi pot coordina cu oxigenul în două feluri: Al^{3+}, cu raportul raza cation/raza anion = 0,4, coordinează octaedric în $[AlO_6]^{9-}$ dar și tetraedric în $[AlO_4]^{-5}$. La solide, cationii întîlniți coordinează așa cum se arată în tabelul 1.4.

Tabelul 1.4

Coordinația elementelor în structurile solidelor

Cationul	Raza ionică, în Å	raza cation / raza anion	Coordinația
B^{3+}	0,20	0,154	$[BO_3]$ și $[BO_4]$
Be^{2+}	0,34	0,25	$[BeO_4]$
Si^{4+}	0,39	0,29	$[SiO_4]$
Al^{3+}	0,57	0,43	$[AlO_6]$ și $[AlO_4]$
Ti^{4+}	0,64	0,69	$[TiO_6]$
Mg^{2+}	0,78	0,58	$[MgO_6]$ și $[MgO_4]$
Fe^{3+}	0,67		
Fe^{2+}	0,83	0,63	$[FeO_6]$ și $[FeO_4]$
Mn^{2+}	0,91	0,69	$[MnO_6]$
Na^{1+}	0,98	0,74	$[NaO_8]$, $[NaO_6]$ și $[NaO_{12}]$
Ca^{2+}	1,06	0,80	$[CaO_8]$ și $[CaO_6]$
K^{1+}	1,33	1,00	$[KO_8]$ și $[KO_{12}]$
Ba^{2+}	1,43	1,08	$[BaO_{12}]$

Scanned with OKEN Scanner

La silicaţi, anionul este de obicei O^{2-}. Se observă că, atunci cînd cationu are o rază ionică mică, el este înconjurat cu un număr mai mic de ioni de O^{2-} (coordinaţie 3 sau 4); cu cît cationul are rază ionică mai mare, cu atît numărul de ioni O^{2-} care-l înconjoară trebuie să fie mai mare (coordinaţie 6, 8 sau 12).

Aşezarea ionilor este compactă, atingîndu-se între ei, aşa cum se exemplifică prin structura cu coordinaţie octaedrică $[NaCl_6]^{5-}$ (fig. 1.5). Schematic (fig. 1.6), şi numai pentru înţelegerea desenului geometric, structurile sînt reprezentate de obicei reticular, prin cercuri şi puncte distanţate între ele, ceea ce nu reprezintă însă sensul real al structurii.

Si^{4+} coordinează totdeauna tetraedric în grupa $[SiO_4]^{4-}$.

B^{3+} şi Be^{2+} cu raze ionice mai mici, dar foarte apropiate de cea a Si^{4+}. coordinează tot tetraedric $[BO_4]^{5-}$ şi $[BeO_4]^{6-}$. De aici, rezultă caracterul litofil al borului şi beriliului de a intra uşor în reţele alături de siliciu.

Al^{3+} cu raza ionică mai mare, dar destul de apropiată de a siliciului, coordinează atît în grupa $[AlO_4]^{5-}$ cît şi $[AlO_6]^{9-}$. Faptul că poate coordina tetraedric ca şi siliciul explică proprietatea litofilă a acestui cation, dînd aluminosilicaţi, atît de răspîndiţi. Grupele $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$ se comportă structural la fel, iar substituirea reciprocă a tetraedrelor de $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$ în reţele este uşoară. La aluminosilicaţi, grupa structurală poate fi scrisă $[Si, AlO_4]_\infty$. Deşi stereometric este o identitate între grupele $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$, totuşi stoechiometric, faptul că siliciul este tetravalent şi aluminiul trivalent înseamnă că fiecare tetraedru de $[AlO_4]^{5-}$ are o valenţă liberă în plus, care adiţionează, pentru neutralizare, ioni alcalini, alcalino-pămîntoşi etc. Astfel, carnegieitul, cu formula $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ are aceeaşi structură cu cristobalitul cu formula SiO_2. Cristalochimic, formula carnegieitului poate fi scrisă $[Si, AlO_4]_2Na_2$, în care apar grupele de coordinare tetraedrică a siliciului şi aluminiului, cu adiţionare de Na^+ pentru neutralizarea valenţei libere suplimentare a tetraedrelor de $[AlO_4]^{5-}$.

Al^{3+} poate coordina şi în octaedru $[AlO_6]^{9-}$. Este cazul silicaţilor de aluminiu, de exemplu caolinitul.

Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} coordinează în grupa octaedrică $[MgO_6]^{10-}$, $[FeO_6]^{10-}$, $[MnO_6]^{10-}$ dar şi $[MgO_4]^{6-}$.

Ca^{2+} coordinează în $[CaO_8]^{14-}$ la temperaturi scăzute, şi $[CaO_6]^{10-}$ la temperaturi ridicate.

Ba^{2+} coordinează în $[BaO^1_2]^{22-}$

Zr^{4+} coordinează în $[ZrO_6]^{8-}$.

Na^+ coordinează în $[NaO_8]^{15-}$, uneori însă în $[NaO_6]^{11-}$ sau $[NaO_{12}]^{23-}$.

K^+, cu o rază ionică egală cu a oxigenului, coordinează în $[KO_8]^{15-}$ şi uneori în $[KO_{12}]^{23-}$.

1.3. *STRUCTURI OXIDICE ŞI SILICATICE*

1.3.1. STRUCTURI OXIDICE

Compuşii oxidici sînt combinaţii ale oxigenului cu doi sau mai mulţi cationi diferiţi ABO_3, ABO_4, AB_2O_4, A_2BO_4, AB_2O_6, $A_2B_2O_7$, $AB_{12}O_{19}$, etc.

Structurile compuşilor oxidici sînt în general structuri complexe, avînd în vedere compoziţia chimică, pe de o parte, precum şi faptul că, în general, numerele de coordinaţie ale celor doi cationi diferă.

Tipurile reprezentative de structuri în care cristalizează compuşii oxidici sînt :

Scanned with OKEN Scanner

1.3.1.1. *STRUCTURI DE TIP CORINDON* (Al_2O_3) (fig. 1.13)

În această structură, ionii de oxigen formează o rețea hexagonală compactă, iar cationii cu rază mai mică se intercalează în unele din golurile dintre straturile de oxigen (fig. 1.13). Coordinația este 6. Aceeași rețea o mai prezintă: Ga_2O_3, Ge_2O_3, Ti_2O_3, Rh_2O_3, V_2O_3 etc.

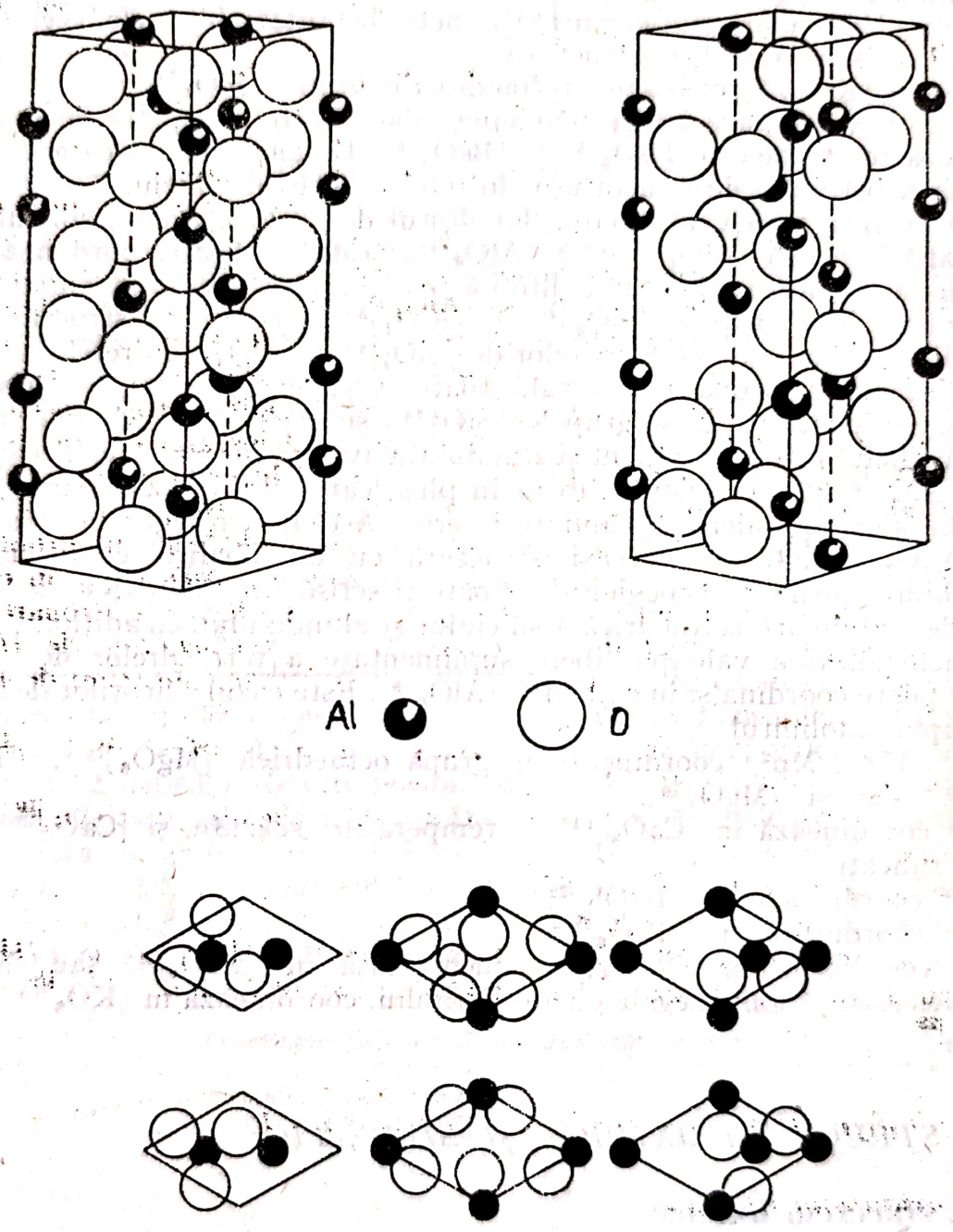


Fig. 1.13. Structura tip corindon.

1.3.1.2. *STRUCTURI DE TIP ILMENIT* ($FeTiO_3$) (fig. 1.14)

Structura este asemănătoare cu a corindonului, locul Al^{3+} fiind ocupat de Ti^{4+} și Fe^{2+}. Această înlocuire determină micșorarea simetriei rețelei. Coordinația este 6.

Ilmenita are a rețea hexagonală compactă de ionii O^{2-}, în care ionii Fe^{2+} și Ti^{4+} ocupă două treimi din golurile octaedrice.

Scanned with OKEN Scanner

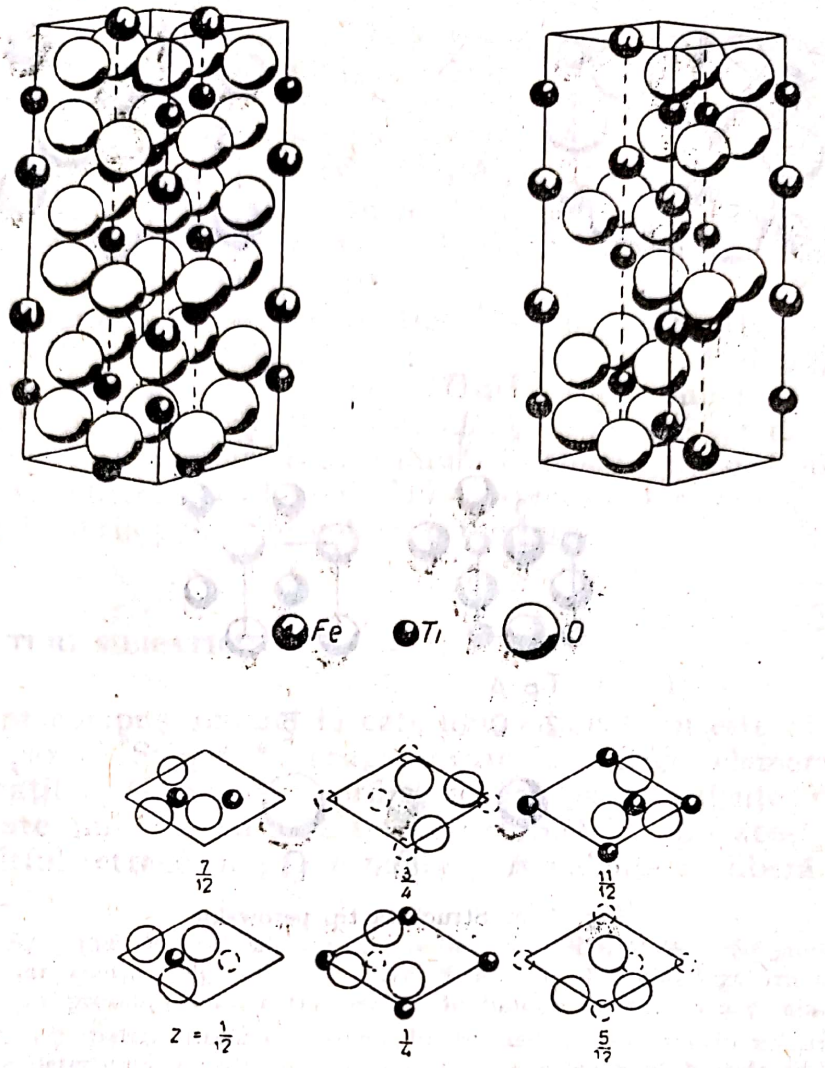


Fig. 1.14. Structura tip ilmenit.

1.3.1.3. *STRUCTURI DE TIP PEROWSKIT* ($CaTiO_3$) (fig. 1.15)

Este destul de răspîndit ($CaZrO_3$, $CaSnO_3$, $BaTiO_3$); pentru compușii cu formula ABO_3 avem: (Ca, Ce, Na ...) (Ti, Fe, Nb) O_3.

Structuri de acest tip pot forma aproape toți cationii.

În această rețea, Ti ocupă colțurile unui cub, înconjurîndu-se octaedric de oxigen, care ocupă mijlocul muchiilor cubului, calciul centrînd cubul, fiind înconjurat de doisprezece ioni de oxigen (ionii Ca^{2+} și O^{2-} formează o rețea cubică compactă). O pătrime din numărul total de goluri octaedrice este ocupată de ionii Ti^{4+}. Această aranjare a ionilor se regăsește și în $SrTiO_3$, $CaZrO_3$, $LaCrO_3$, $LaMnO_3$).

1.3.1.4. *STRUCTURI TIP SPINEL* ($AO.Al_2O_3$ — în care A este un metal bivalent) (fig. 1.16)

Structura tip spinel este întîlnită în spineli și spinelide (compuși izomeri cu formula generală $AO \cdot B_2O_3$).

Spinelul, $MgO \cdot Al_2O_3$ este reprezentantul cel mai cunoscut al unei grupe de minerale, corespunzînd formulei brute generale $M^{II}M^{III}_2O_4$. În spinelii

Scanned with OKEN Scanner

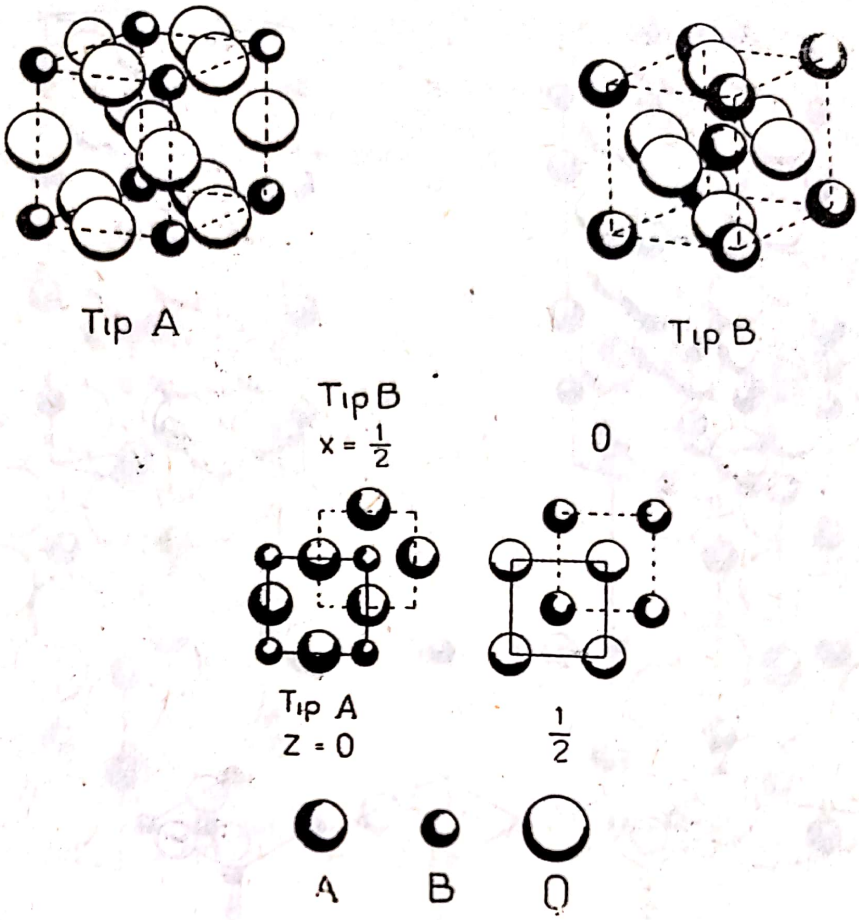


Fig. 1.15. Structura tip perowskit.

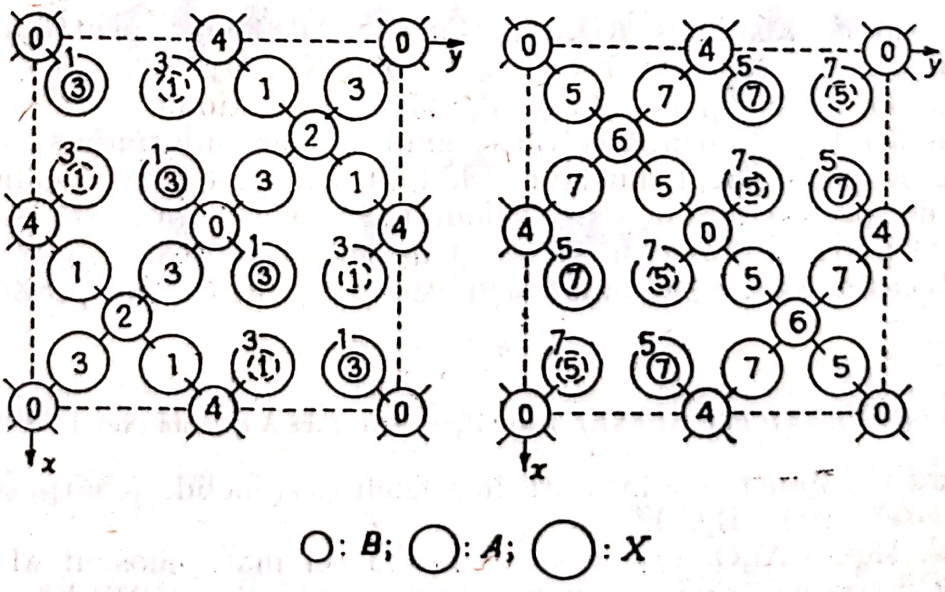


Fig. 1.16. Structura tip spinel.

Scanned with OKEN Scanner

$M^{II}Al_2O_4$, M^{II} poate fi Mg. Fe, Co, Ni, Mn şi Zn, iar alţi în spineli M^{III} pot fi Fe^{3+} sau Cr^{3+}. Frecvent sînt şi soluţii solide în care apar două sau trei specii de ioni M^{II} sau M^{III} în proporţii variabile. Astfel, sînt posibile toate compoziţiile între spinel $MgO \cdot Al_2O_3$ şi hercinită $FeAl_2O_4$. Alte exemple sînt pleonastul $(Mg, Fe)(Al, Fe)_2O_4$ şi picotita $(Fe, Mg)(Al, Cr, Fe)_2O_4$.

În structura de tip spinel, se întrepătrunde reţeaua cationilor coordinaţi tetraedric cu (metalul trivalent în general) reţeaua cationilor coordinaţi octaedric într-un aranjament cubic compact.

Celula elementară de spinel conţine 32 atomi O^{2-}, fiind compusă din opt unităţi $M^{II}M^{III}_2O_4$. O celulă de 32 O^{2-} conţine 64 goluri tetraedrice şi 32 goluri octaedrice. În celula unui spinel $M^{II}Al_2O_4$ sînt ocupate 8 goluri tetraedrice cu ioni M^{2+} şi 16 goluri octaedrice cu Al^{3+}. În alţi spineli sînt însă posibile şi alte aranjări ale ionilor. În aşa-numiţii spineli inverşi, 8 ioni M^{III} ocupă două goluri tetraedrice, iar 8 ioni M^{II}, împreună cu restul de ioni M^{III}, sînt distribuiţi la întîmplare în goluri octaedrice.

1.3.2. STRUCTURI SILICATICE

Silicaţii sînt compuşi oxidici în care unul din cationi este Si coordinat tetraedric în gruparea $[SiO_4]^{4-}$*), grupare care constituie elementul structural al tuturor silicaţilor. Grupa de coordinaţie are patru valenţe negative libere cu care se poate uni, fie cu alte tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ (în acest caz, ionul de oxigen de la vîrful tetraedrului face punte prin valenţa sa liberă, adică devine

---

* Exceptînd SiO_2 pur, în toţi silicaţii, tetraedrele de $[SiO_4]^{4-}$ se abat simţitor de la forma geometrică ideală, iar energia legăturilor se diversifică mult. Unghiul legăturii Si—O—Si (punţii de oxigen) variază în prezenţa unui cation străin, în funcţie de natura acestuia.

În SiO_2 pur, cei patru atomi de oxigen din tetraedru utilizează în măsură egală, orbitalii $3d$ ai siliciului (care determină apariţia unei componente π a legăturii hibride Si—O), determinînd distanţe Si—O egale şi unghiuri Si—O—Si egale. Cînd unul din oxigeni este legat de un cation mai puţin electronegativ decît siliciul, atunci oxigenul respectiv este mai slab polarizat în sensul opus siliciului. Electronii acestuia vor putea utiliza, în mai mare măsură, orbitalii d ai siliciului, astfel încît ordinul legăturii π va creşte, iar distanţa Si—O va scădea (tabelul 1.5). Posibilităţile celorlalţi atomi de oxigen de utilizare a orbitalilor d ai siliciului vor scade, ponderea lefăturii π va scade, iar distanţele Si—O vor creşte. Scăderea interacţiunii ($p \rightarrow d$) π este însoţită de o modificare a hibridizării, urmată de o micşorare a unghiului legăturii punţii de oxigen. Dacă cationul are electronegativitate mai mare (cum este Ca^{2+}), efectul de formare a „tetraedrului" este mai pronunţat. Introducerea unui al doilea cation (cazul metasilicaţilor) accentuează şi mai mult efectul.

Tabelul 1.5

Compusul	Distanţa (Å)		Unghiurile (grade)			
	Si—O punte	Si—O nepunte	O—Si—O punte	O—Si—O nepunte	Si—O—Si lanţ	Si—O—Si între lanţuri
α-cuarţ	1,610	—	—	—	142,0	—
α-cristobalit	1,610	—	—	—	150,0	—
α-$Na_2O \cdot 2SiO_2$	1,630	1,578	105,4	113	139,0	160
β-$Na_2O \cdot 2SiO_2$	1,639	1,580	105,0	115	137,0	135
$Na_2O \cdot SiO_2$	1,672	1,592	103,0	117	133,7	—
$CaO \cdot SiO_2$	1,655	1,598	—	—	143,0	—

Scanned with OKEN Scanner

comun tetraedrului vecin ; legarea tetraedrului se face prin oxigenii de la vîrfuri, ducînd în acest fel, la o structură stabilă), fie cu diferiţi cationi.

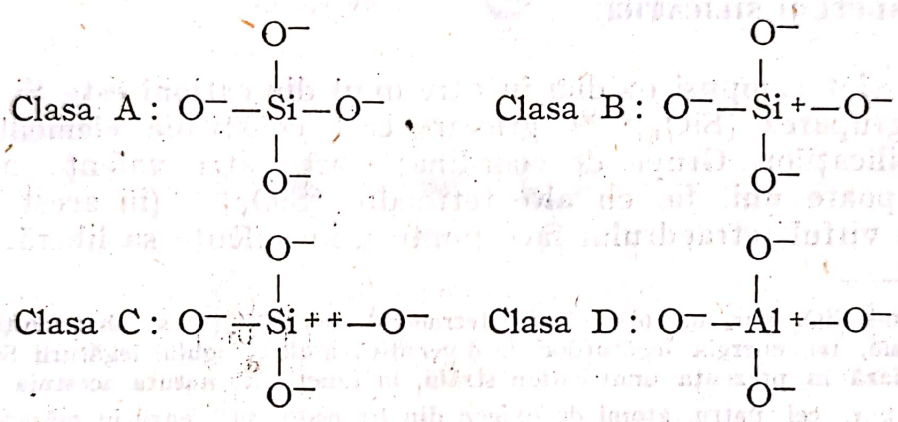
Formulele chimice ale silicaţilor, aşa cum rezultă din analize, nu pot fi interpretate în mod simplu. Se presupune că silicaţii derivă de la acizii polisilicici cu structură complicată, a căror structură nu s-a putut stabili prin metodele clasice, pentru că acizii polisilicici nu se pot obţine în stare liberă şi nici ionii lor nu există în soluţie, silicaţii fiind insolubili.

Reţelele complexe ale silicaţilor nu pot exista decît în stare solidă.

În structurile unor silicaţi se întîlnesc grupări (OH) care intră, de obicei, în coordinarea cationilor. Aceste grupări (OH) din reţea, precum şi peliculele de apă adsorbite, determină structuri, respectiv proprietăţi ale silicaţilor cu aplicaţii deosebite în practica materialelor de construcţii.

Clasificarea silicaţilor are în vedere natura legăturii Si—O pe care o conţin, astfel :

• Lebedev clasifică silicaţii în 4 grupe, clasificare, care, în general, este analogă aceleia a lui Bragg, dezvoltată de H. Strunz [8].



• O fundamentală revizuire a clasificării silicaţilor este cea dată de T. Zoltai [8].

Clasificarea propusă de Zoltai utilizează tipurile caracteristice ale sistematicii lui Bragg—Strunz : grupe izolate de tetraedri ; — aranjament unidimensional infinit de tetraedri ; — aranjament tridimensional infinit de tetraedri ; — structuri mixte de tetraedri.

Zoltai introduce „coeficientul de participare" (relativ la raportul cation-anion) pentru a caracteriza mai complet formula „cristalochimică" a unui silicat.

1.3.2.1. *STRUCTURA INSULARĂ SAU IZOLATĂ*

La acest tip de structură se întîlnesc tetraedre izolate de grupe $[SiO_4]^{4-}$; de exemplu, olivinele (fig. 1.17, a). Dacă două tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ sînt legate printr-o punte de oxigen, atunci radicalul este $[Si_2O_7]^{6-}$ cu 6 sarcini negative libere ; acest caz se întîlneşte la structura melilitelor (fig. 1.17, b). Dacă trei tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ se unesc între ele prin trei punţi de oxigen, atunci radicalul grupei este $[Si_3O_9]^{6-}$. Acest caz se întîlneşte la unii metasilicaţi, de exemplu wollastonitul (fig. 1.17, c). Dacă patru tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ se unesc ciclic prin vîrfuri, atunci radicalul este $[Si_4O_{12}]^{8-}$, corespunzător tot metasilicaţilor

Scanned with OKEN Scanner

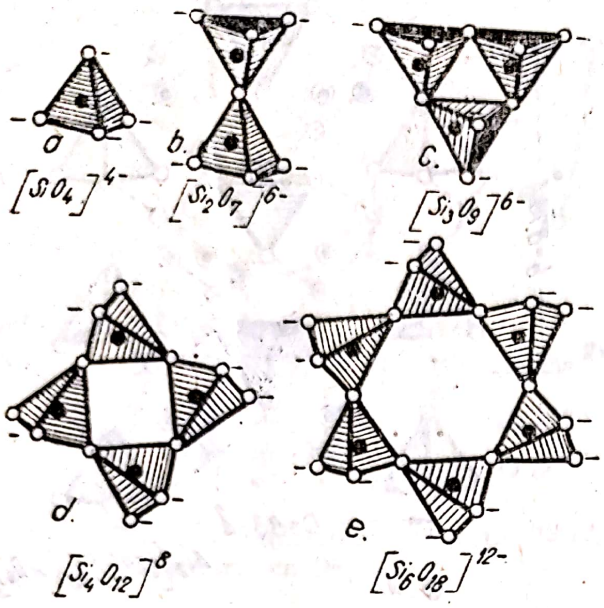


Fig. 1.17. Structura insulară. Bragg [9], Schiebold [13].

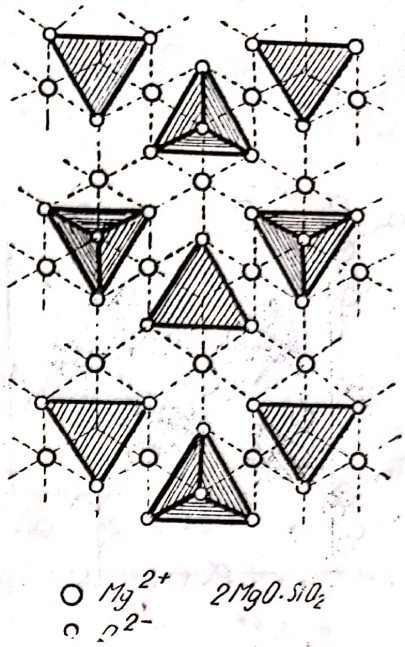


Fig. 1.18. Structura olivinului. Bragg [10].

(fig. 1.17, d). Dacă șase tetraedre se unesc ciclic prin vîrfuri, atunci radicalul structurii este $[Si_6O_{18}]^{12-}$; cazul acesta se întîlnește la mineralele din familia beriliului (fig. 1.17, e) [9].

1.3.2.2. *SOLIDE SILICATICE CU STRUCTURA INSULARĂ* Grupe $[SiO_4]^{4-}$ izolate.

Olivinele. Olivinele sînt ortosilicați de Mg și Ca cu formula $2MgO \cdot SiO_2$ (forsteritul), $2FeO \cdot SiO_2$ (faialitul), $MgO \cdot CaO \cdot SiO_2$ (monticelitul) etc.

Structura este reprezentată schematic în fig. 1.18. Există grupe tetraedrice izolate $[SiO_4]$ și grupe octaedrice izolate $[MgO_6]$. Tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ nu au între ele vîrfuri comune, de unde rezultă tipul insular (izolat), care caracterizează această structură.

Regula valențelor la această structură este respecată: fiecare ion O^{2-} din vîrfurile tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$ își împarte o valență liberă în trei direcții către trei ioni de Mg^{2+}; deci fiecare oxigen dă 1/3 din valența liberă către ionul de Mg^{2+}. Către fiecare ion de Mg^{2+} converg cîte 1/3 valență de la șase ioni de oxigen, deci fiecare ion Mg^{2+} primește $6 \cdot \frac{1}{3} = 2$ valențe de la cei șase ioni de oxigen ai grupei de coordinație $[MgO_6]$.

Mulitul. Mulitul $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ prezintă o structură insulară tipică formată din tetraedre izolate $[SiO_4]^{4-}$ și octaedre izolate $[AlO_6]^{9-}$ (fig. 1.19) [11].

Din punctul de vedere al regulii valențelor se observă că fiecare ion de oxigen de la vîrfurile tetraedrelor își împarte valența liberă la doi ioni de Al^{3+}, deci oferă cîte 1/2 valență. Deoarece Al^{3+} este înconjurat de șase ioni de oxigen, rezultă că primește $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ valențe și deci regula valențelor este respectată.

Scanned with OKEN Scanner

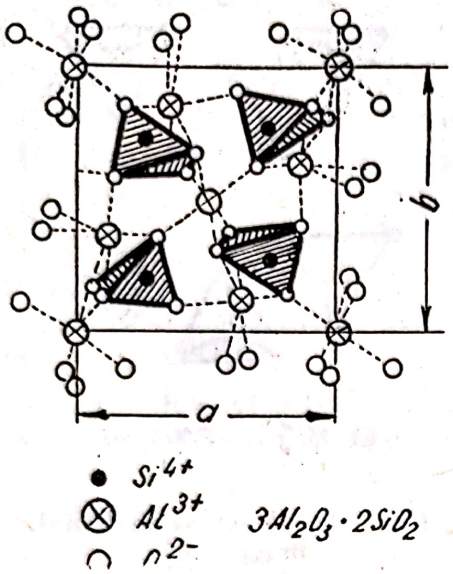


Fig. 1.19. Structura mulitului (proiecție ⊥ c). Naray, Szabo, Taylor, Jackon [11].

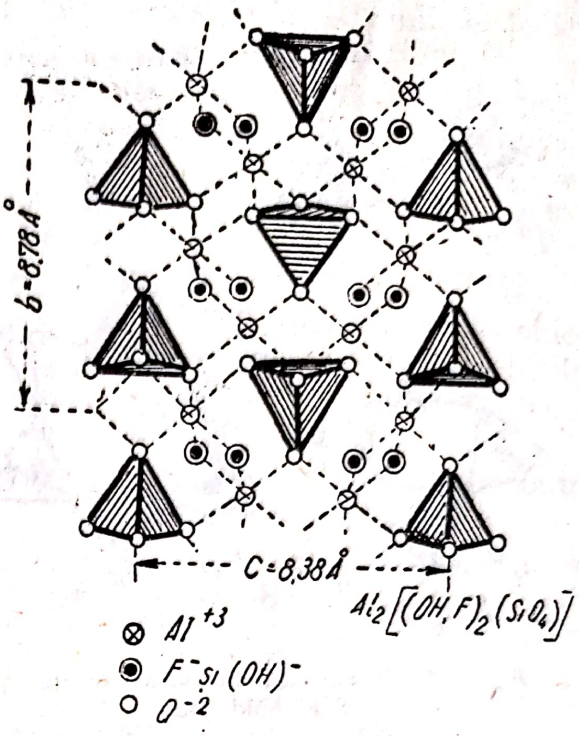


Fig. 1.20. Structura topazului: (proiecție ⊥ a). Alston, West, Pauling [8; 11]

Topazul. Topazul este un aluminofluosilicat hidratat cu formula $Al_2[(OH \cdot F)_2 \cdot (SiO_4)]$ și prezintă o structură insulară complexă (fig. 1.20) [8, 11].

Aici apar tetraedre izolate $[SiO_4]^{4-}$ și octaedre $[AlO_4, OH, F]$. Grupa octaedrică este astfel alcătuită, încît din cele șase vîrfuri, patru sînt ocupate cu ioni de oxigen, iar celelalte două vîrfuri cu cîte un ion de F^- și unul de OH^-. Tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ și octaedrele de aluminiu au vîrfuri comune și anume: fiecare octaedru are patru vîrfuri comune cu tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$, prin punți de oxigen; celelalte două vîrfuri ale octaedrelor sînt comune cu octaedrele vecine prin punțile de OH^- și F^-.

Din punctul de vedere al regulii valențelor se observă că fiecare ion de O^{2-} de la vîrfurile tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$ își distribuie valența între doi ioni de aluminiu. Fiecare ion de Al^{3+} primește patru jumătăți de valență de la ionii de oxigen; de asemenea, fiecare ion de Al^{3+} mai primește cîte o jumătate de valență de la cîte un ion de OH^- și F^- (ionii de OH^- și F^- își împart valența la cîte doi ioni de Al^{3+}). Deci, în total, ionul de Al^{3+} își satisface valențele după cum urmează: $4 \cdot \frac{1}{2}$ valențe de la ionii de O^{2-} plus $2 \cdot \frac{1}{2}$ valențe de la ionii OH^- și F^- rezultă 3 valențe, regula valenței fiind astfel respectată.

Cicluri de grupe $[SiO_4]^{4-}$ izolate.

Benitoitul. Acesta este un silicat și cu titanat de bariu formula $BaO \cdot TiO_2 \cdot 3SiO_2$. Structura sa (fig. 1.21) [11] arată o grupare ciclică a cîte trei tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$, de asemenea, grupe octaedrice $[TiO_6]$ și $[BaO_6]$.

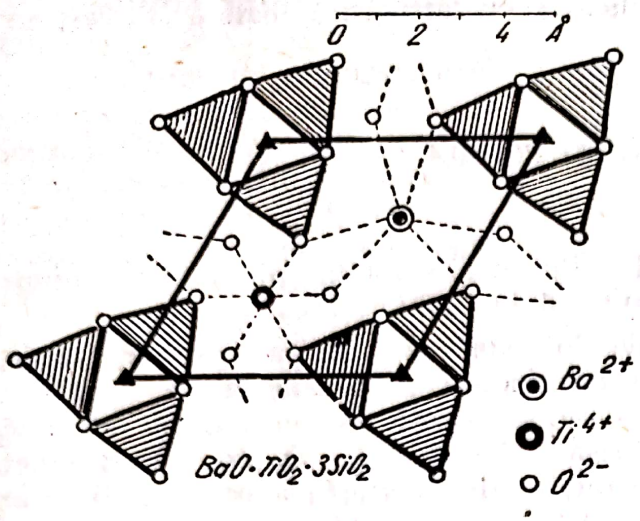


Fig. 1.21. Structura benitoitului proiecție [001]. Zachariasen [8; 11]

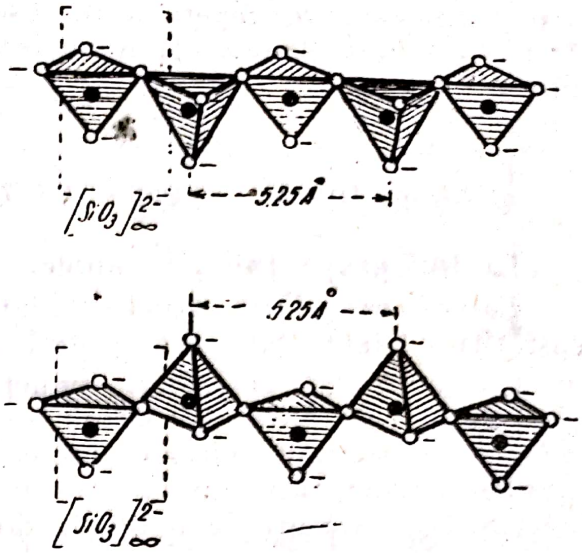


Fig. 1.22. Structura lanț. Bragg [9].

Regula valențelor este respectată, fiecare ion de oxigen de la vîrfurile tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$ își satisface cele două valențe în felul următor: $1 \cdot \frac{1}{4}$ valențe la Si^{4+}, $1 \cdot \frac{1}{6}$ valențe la Ti^{4+}, $1 \cdot \frac{2}{6}$ valențe la Ba^{2+}, total 2 valențe.

1.3.2.3. *STRUCTURA LANȚ*

Această structură rezultă din unirea unui șir de tetraedre legate printr-unul din vîrfuri (fig. 1.22) [9]. Lanțul este alcătuit din tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$; deși radicalul structural care se repetă este cel al metasilicaților $[SiO_3]^{2-}$, nu trebuie să se interpreteze că radicalul acesta are o însemnătate structurală, grupa structurală rămînînd tot tetraedrul $[SiO_4]^{4-}$. Acest tip de structură se întîlnește la piroxeni.

1.3.2.3.1. Structura bandă. Structura bandă rezultă din unirea a două lanțuri de tetraedre (fig. 1.23) [12]. În acest caz, radicalul

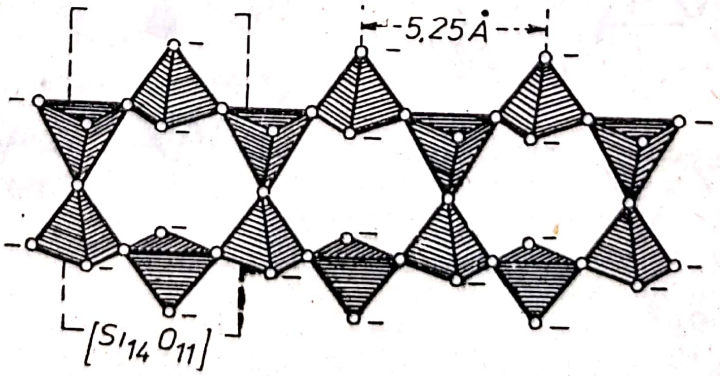


Fig. 1.23. Structura bandă. Bragg [12].

structural care se repeta este $[Si_4O_{11}]^{6-}$. Această structură se întîlnește la silicații din familia amfibolilor. Silicații cu structură bandă au aspect fibros.

1.3.2.4. *SOLIDE CU STRUCTURA LANȚ ȘI BANDĂ*

Lanțuri grupe $[SiO_4]^{4-}$ duble.

Se vor exemplifica structurile lanț la silicații din familia piroxenilor: clinoenstatitul ($MgO \cdot SiO_2$), diopsidul ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) etc.

Clinoenstatitul, diopsidul. Structurile lor sînt reprezentate schematic în fig. 1.24 și 1.25 [22]. Structura se caracterizează prin lanțuri de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ legate prin vîrfuri; radicalul care se repetă este $[SiO_3]^{2-}$, de unde formula clinoenstatitului poate fi scrisă: $Mg_2(Si_2O_6)$, iar a diopsidului: $CaMg(Si_2O_6)$. Alături de lanțurile de tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$ apar și lanțuri de octaedre $[MgO_6]^{10-}$ cu vîrfuri comune.

Din punctul de vedere al regulii valenței se observă că fiecare din valențele libere ale ionilor de oxigen se dirijează către trei ioni de Mg^{2+} revenind fiecăruia cîte 1/3 valență. Ionul de Mg^{2+} coordinează cu 6 ioni de O^{2-} și deci primește $6 \cdot \frac{1}{3} = 2$ valențe. Regula valențelor este respectată.

Structura diopsidului este analoagă, cu deosebirea că, o parte din ionii Mg^{2+} sînt izomorf substituiți prin ioni de Ca^{2+}. Faptul că ionul de Ca^{2+} are o rază ionică mai mare decît Mg^{2+} face ca prezența acestui ion de volum mare să afîneze structura, care din această cauză, prezintă o stabilitate mai redusă. Această instabilitate structurală prezintă interes pentru sintezele despre care se va vorbi ulterior, diopsidul manifestînd o activitate chimică mai bună decît clinoenstatitul.

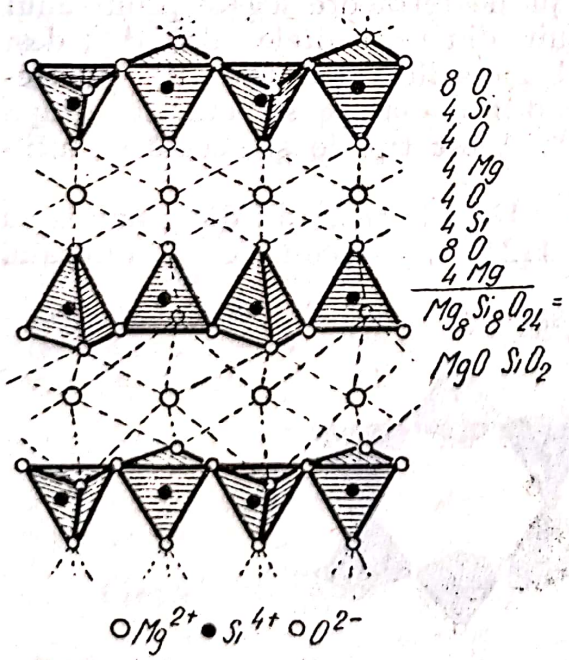


Fig. 1.24. Structura clinoenstatitului.

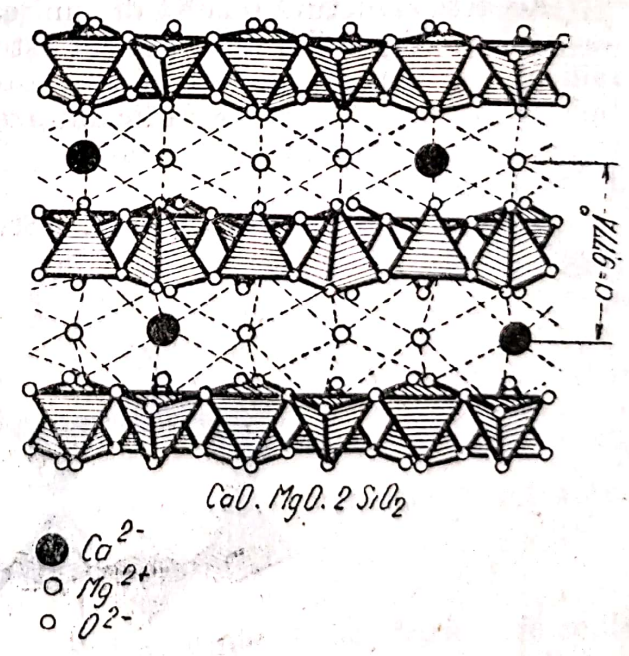


Fig. 1.25. Structura diopsidului. Bragg, Warren [22].

Lanţuri grupe $[SiO_4]^{4-}$ triple.

Wollastonitul. Wollastonitul este metasilicatul de calciu cu formula $CaO \cdot SiO_2$ sau $Ca_3(Si_3O_9)$. Structura este arătată schematic în fig. 1.26 [13]. Se recunosc lanţuri de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ triple. Ionii de Ca^{2+} sînt aşezaţi în spaţiul dintre lanţuri în grupe $[CaO_8]^{14-}$.

Regula valenţelor este respectată, fiecare ion de oxigen distribuind valenţa liberă la patru ioni de Ca^{2+} înconjurători. Rezultă că unui ion de calciu îi corespund $8 \cdot \frac{1}{4} = 2$ valenţe de la cei opt ioni de oxigen cu care coordinează.

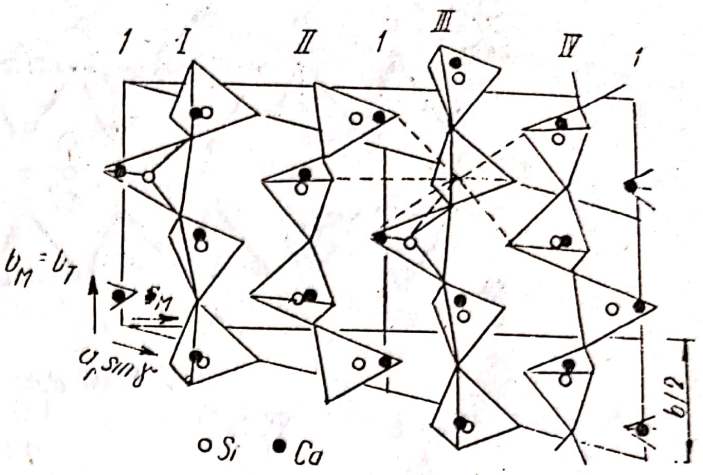


Fig. 1.26. Structura β-wollastonitului. Tolliday [13].

Bandă cu grupe perechi.

Silimanitul. Acesta este aluminosilicatul de aluminiu cu formula $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Al(AlSiO_5)$. Structura [14] este redată în fig. 1.27. Se recunosc grupe tetraedrice de $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$ care două cîte două formează perechi distribuite în lanţuri în direcţia axei cristalografice c. De asemenea, sînt prezente octaedre $[AlO_6]^{9-}$ care fac vîrfuri comune cu tetraedrele şi care sînt înşiruite tot în lanţuri, ceea ce imprimă caracterul acicular şi fibros al acestui silicat.

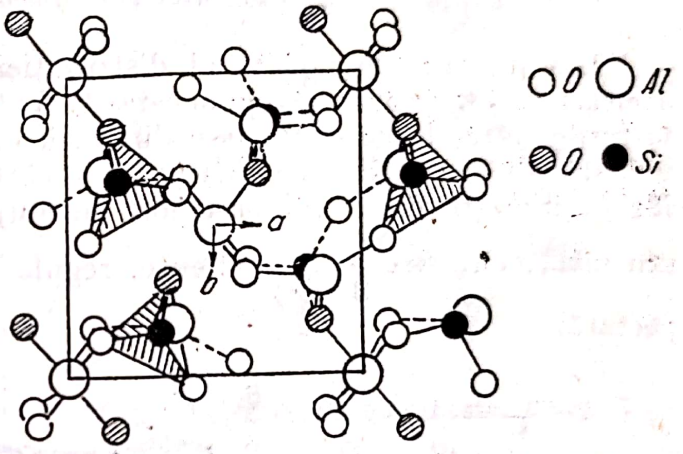


Fig. 1.27. Structura silimanitului. Taylor [14].

Bandă dublă cu grupe perechi.

Tremolitul şi crisotiul. Tremolitul şi crisotilul sînt hidrosilicaţi de calciu şi magneziu. Tremolitul corespunde formulei $2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$, iar crisotilul $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Structurile [11] sînt reprezentate schematic (fig. 1.28 şi 1.29). Se observă lanţuri fragmentate de tetraedre de $[SiO_4]$, lanţuri fragmentate de octaedre de $[MgO_6]$, grupe de $[CaO_8]$ aşezate între lanţuri şi care au provocat fragmentarea acestora.

La vîrfurile octaedrelor $[MgO_6]$ sînt aşezaţi fie ioni de oxigen cu valenţă liberă, comuni tetraedrelor de $[SiO_4]$, fie oxidrili OH^-. Se observă că vîrfurile octaedrelor ocupate de ionii O^{2-} sînt comune cu vîrfurile tetraedrelor, pe cînd vîrfurile ocupate de OH^- sînt vîrfuri libere. Legătura între şirurile paralele de tetraedre este mai strînsă la tremolit decît la crisotil, întrucît vîrfurile libere ale octaedrelor ocupate de OH^- sînt mai puţine. Aceşti silicaţi cu structură bandă au aspect fibros, iar cînd legătura între lanţuri este slabă, cum este cazul la azbestul crisotil (fig. 1.29), clivajul este foarte pronunţat. La crisotil, banda este înfăşurată, formînd ace cu goluri cilindrice.

Scanned with OKEN Scanner

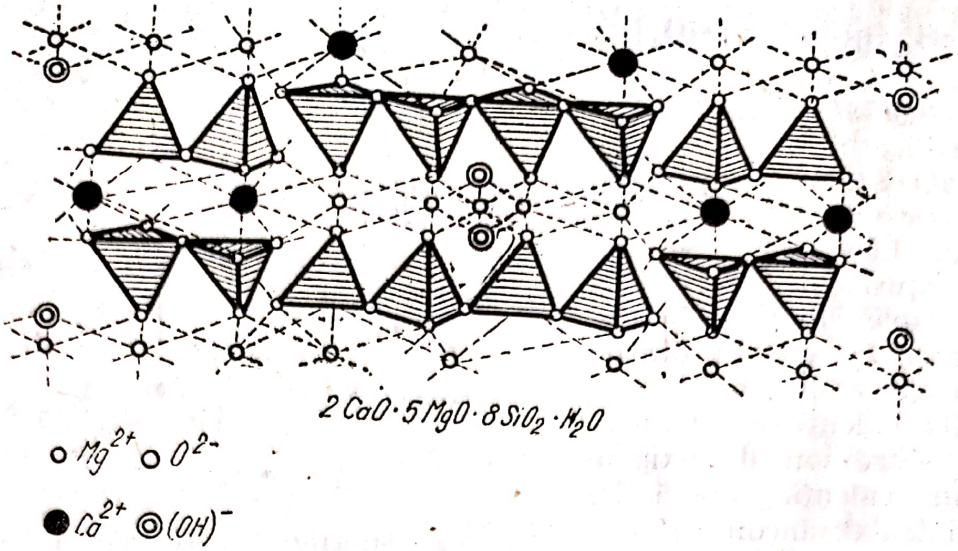


Fig. 1.28. Structura termolitului. Warren [11].

Din punctul de vedere al distribuției legăturilor de valență, se păstrează aceleași reguli expuse la clinoenstatit. Valența liberă a ionilor de oxigen de la vîrfurile tetraedrelor $[SiO_4]$ se dirijează către trei ioni de Mg^{2+}; de asemenea, valența liberă a OH^- se dirijează tot către trei ioni de Mg^{2+}. Fiecare ion de Mg^{2+} primește de la cei șase ioni înconjurători, indiferent dacă sînt O^{2-} sau OH^-, cîte $6 \cdot \frac{1}{3} = 2$ valențe, regula valențelor fiind în felul acesta respectată.

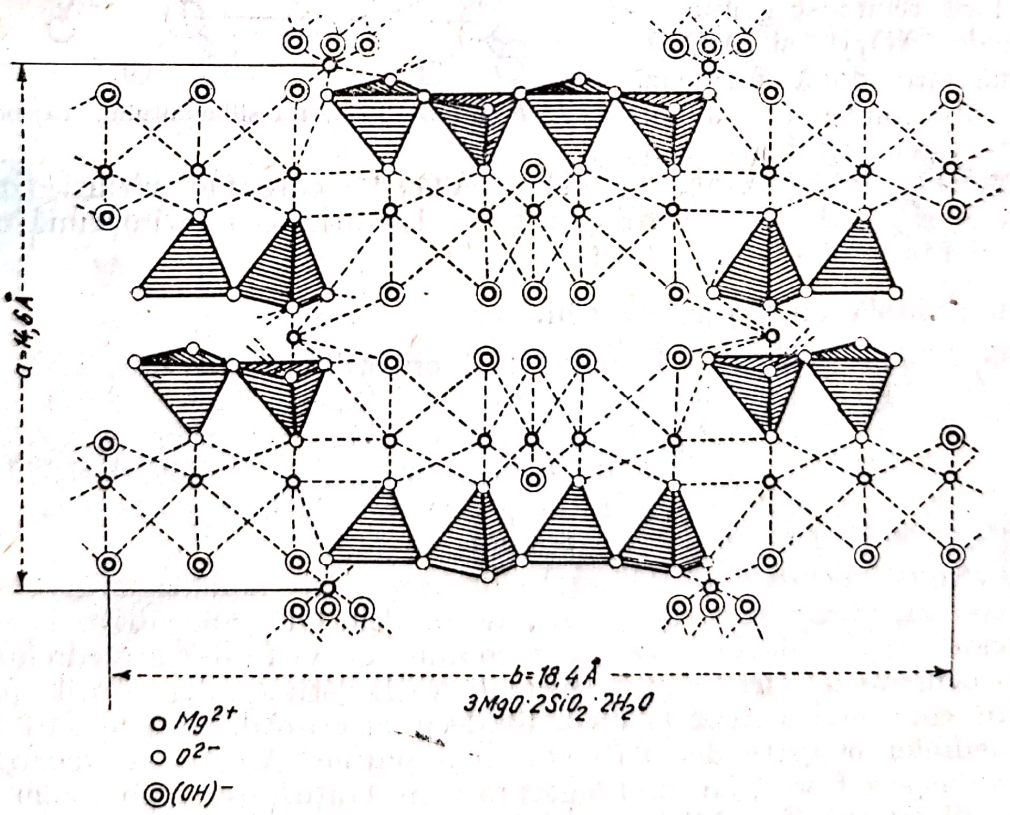


Fig. 1.29. Structura orisotilului. Bragg, Warren [11].

Scanned with OKEN Scanner

1.3.2.5. *STRUCTURA STRATIFICATĂ*

Aceasta rezultă dintr-o asociere nelimitată de benzi (fig. 1.30) [9]. Tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ sînt unite cîte șase în inele, prin cîte trei vîrfuri, formînd punți de oxigen. Bazele tetraedrelor sînt așezate într-un plan și au sarcinile electrostatice saturate, rămînînd sarcini libere numai la cîte un vîrf al tetraedrelor. După cum se vede în figură, radicalul structural care se repetă este $[Si_2O_5]^{2-}$. Structura aceasta este foarte răspîndită la silicați, de exemplu la mică, caolinit, montmorillonit etc. Structura stratificată imprimă cristalului caracterul lamelar foios, datorit clivajului pe planele în care sînt așezate tetraedrele.

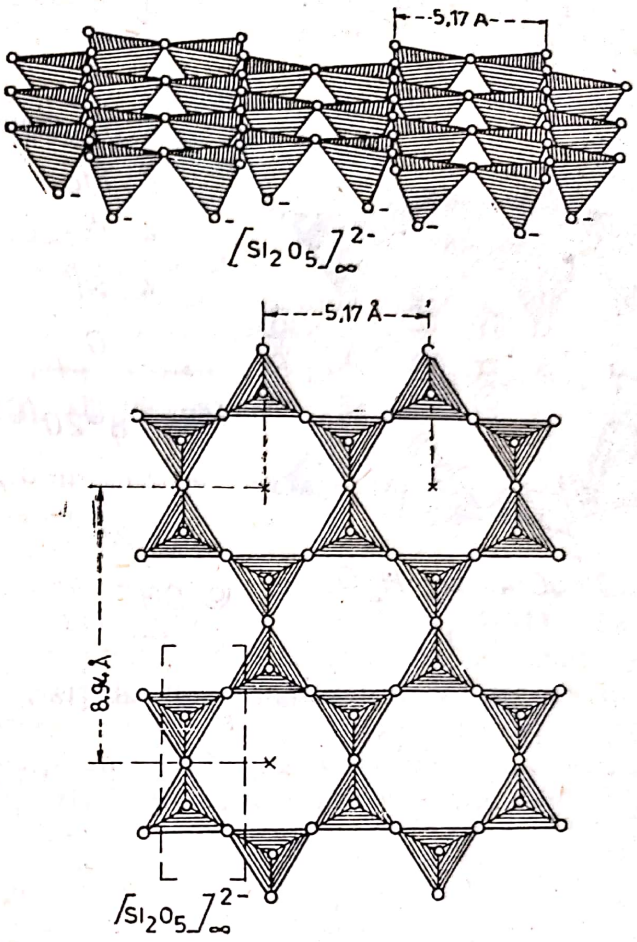


Fig. 1.30. Structuri stratificate. Bragg [9].

1.3.2.6. *SOLIDE SILICATICE CU STRUCTURA STRATIFICATĂ*

Structura stratificată este foarte răspîndită. Melilitele, akermanitul, gehlenitul sînt silicați anhidri cu structură stratificată. Pirofilitele, steatitul, mica, caolinitul, mineralele argiloase sînt silicați hidratați cu structură stratificată. În cele ce urmează se vor prezenta cîteva exemple mai caracteristice.

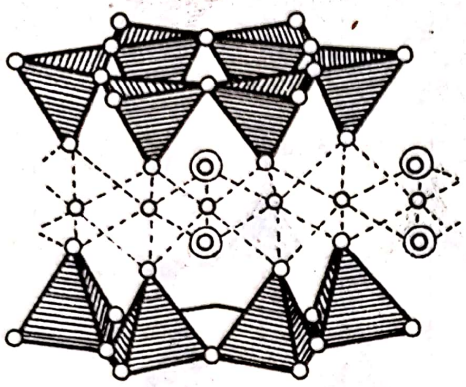
Straturi tip mică (grupa pirofilitelor)

Steatitul. Steatitul (talcul) este un silicat de magneziu hidratat, de formula $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. În schema structurală [15] se observă tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ și octaedrele de $[MgO_4(OH)_2]^{8-}$ (fig. 1.31). Ceea ce caracterizează această structură este așezarea tetraedrelor de $[SiO_4]^{4-}$ care se ating între ele prin trei vîrfuri (punți de oxigen), fiind dispuse în cercuri de cîte șase; bazele tetraedrelor sînt așezate într-un plan, de unde rezultă un strat de tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$. Tetraedrele au numai un singur vîrf cu valența liberă de oxigen. Aceste vîrfuri sînt comune cu vîrfurile octaedrelor. Se observă că toți ionii O^{2-}, Si^{4+}, Mg^{2+}, OH^- sînt așezați în plane paralele care se succed, de unde provine caracterul stratificat al acestei structuri. Repartiția legăturilor de valență este ușor de urmărit pe schemă.

Important este faptul că două straturi de tetraedre și un strat de octaedre sînt legate și formează un pachet de straturi. Pachetele între ele apar fără o legătură propriu-zisă, de unde rezultă clivajul extraordinar în plăcuțe-solzișori a căror grosime, la talc, este de ordinul a cîtorva microni.

Mica — Muscovitul. Mica este un aluminosilicat de potasiu hidratat, de formula $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ sau $Al_2K[Si_3AlO_{10}(OH)_2]$. În schema de structură (fig. 1.32) [11] apar tetraedrele de $[SiO_4]^{4-}$ și $[AlO_4]^{5-}$ dispuse în

Scanned with OKEN Scanner



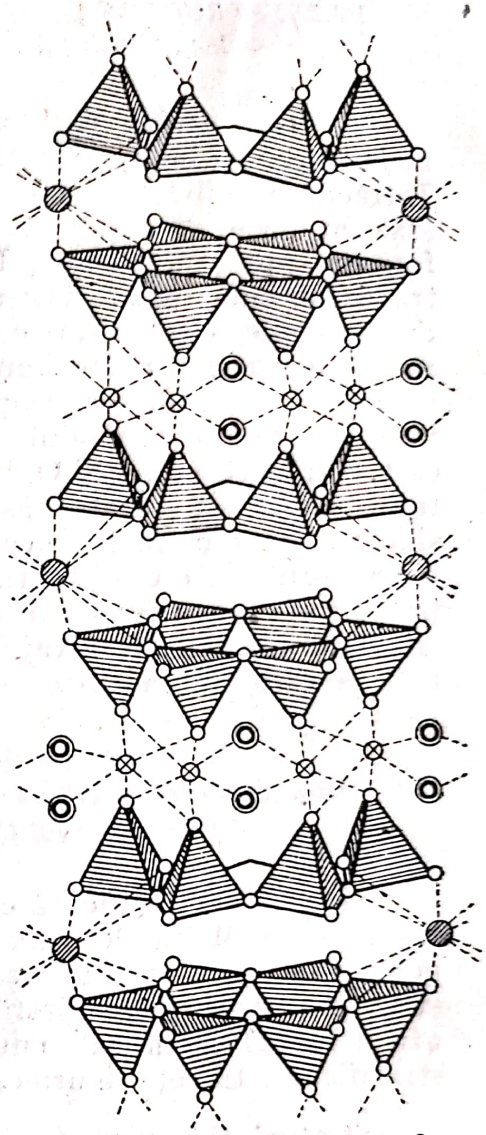
$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$

6 O
4 Si
4 O+2OH
6 Mg
4 O+2OH
4 Si
6 O

$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$

○ Mg^{2+}
◎ OH^-
○ O^-

Fig. 1.31. Structura steatitului. [15].



$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$

▨ K^+ ◎ $(OH)^-$
⊗ Al^{3+} ○ O^{2-}

Fig. 1.32. Structura micei. Jackson, West [11].

straturi alcătuite din inele de cîte șase tetraedre, în așa fel că la trei tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ se intercalează un tetraedru $[AlO_4]^{5-}$, tetraedrele se leagă în trei vîrfuri prin punți de oxigen. Între două straturi de tetraedre se plasează octaedrele de $[AlO_4(OH)_2]$, la care patru vîrfuri sînt ocupate de ioni de oxigen comuni cu tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ și două vîrfuri sînt ocupate cu oxidrili OH^-. Valența liberă a O^{2-} respectiv OH^- se împarte către doi ioni de Al^{3+}; rezultă că fiecare Al^{3+} primește $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ valențe de la cei patru O^{2-} și doi OH^-, echilibrînd în felul acesta bilanțul valențelor.

Deoarece în stratul de tetraedre există o alternanță de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ cu tetraedre $[AlO_4]^{5-}$, cele din urmă dispun de o valență de oxigen liberă suplimentară, care este satisfăcută de cationi de K^+, Na^+ și Ca^{2+}. Acești cationi cu raza ionică mare se așează între planele de bază ale tetraedrelor în așa fel, încît, la 16 tetraedre de Si și Al, apar patru cationi de K^+ în coordinația $[KO_{12}]$.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul stratificat al structurii iese în evidenţă prin faptul că ionii de O^{2-}, Si^{4+}, Al^{3+}, K^{+}, OH^{-} sînt orînduiţi în plane paralele care se succed după o anumită periodicitate.

La mică, straturile apar legate între ele şi nu formează pachete de straturi nelegate ca la steatit şi argile. De aici rezultă caracterul clivajului la mică: clivajul nu prezintă slozişori atît de subţiri ca la steatit şi argilă, ci plăcuţe de grosimi mari. Legătura cea mai slabă este în stratul cationilor K^{+} de rază ionică mare, clivajul avînd loc în stratul cationilor alcalini.

Un alt rezultat al aşezării labile a cationilor alcalini este uşoara reactivitate a acestora la hidratare. Prin hidratare cationii alcalini, uşor hidrolizabili, sînt scoşi din reţea; în felul acesta se explică reacţia: mică + $H_2O \rightarrow$ caolinit.

Montmorillonitul. Acestui tip de structură stratificată tip mică îi mai aparţin şi unele minerale argiloase ca: pirofilitul, ilitele, montmorillonitul, vermiculitele, cloritul, beidelitul etc.

În schema structurală a montmorillonitului se remarcă două straturi de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ dispuse în inele hexagonale (fig. 1.33) [16]. Aceste două straturi sînt legate prin intermediul unui strat de octaedre $[AlO_4(OH)_2]$, avînd vîrfurile comune cu ale tetraedrelor. Legătura este foarte asemănătoare cu a micei.

Aceste trei straturi constituie un pachet a cărui formulă este $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$.

Particularitatea interesantă pe care o prezintă montmorillonitul este că, în afara oxidrililor de structură, el mai conţine şi o cantitate variabilă de apă $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + xH_2O$, apă moleculară care este fixată prin adsorbţie între pachetele de straturi. Aceste molecule de apă nu sînt legate propriu-zis în reţea, ci sînt aşezate între pachetele $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ aşa cum se arată în fig. 1.34 [17].

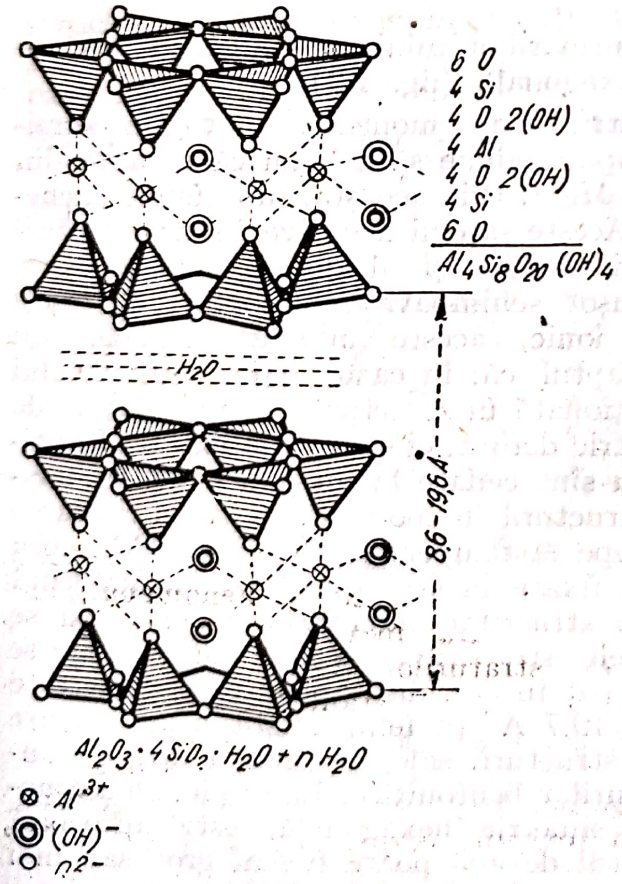


Fig. 1.33. Structura montmorillonitului. Hofmann, Magdefrau [16].

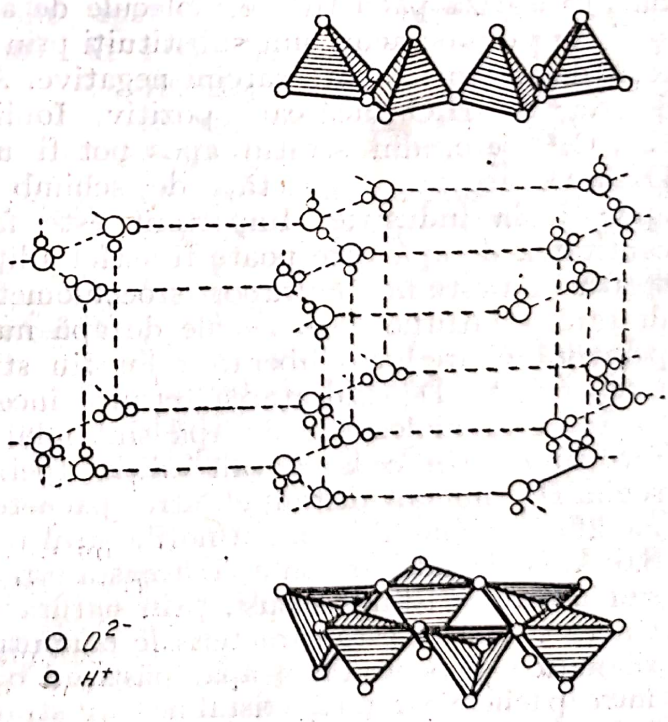


Fig. 1.34. Structura apei între pachetele de straturi la montmorillonit. Hendrickson, Jefferson [17].

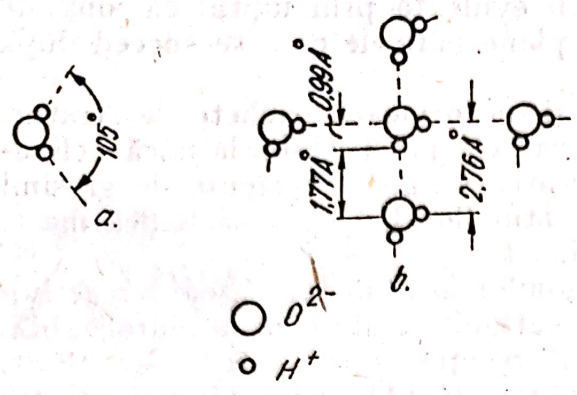


Fig. 1.35. Molecula de apă şi structura apei [15].

Pentru o justă înţelegere a felului particular în care sînt încorporate aceste molecule de apă, se va lua în consideraţie structura apei. Molecula de apă coordinează în triunghi (fig. 1.35a) [15] cu unghiul între atomii de hidrogen şi cel de oxigen de 105°. Mai multe molecule de apă se asociază prin legături de hidrogen (fig. 1.35b) şi anume doi atomi de oxigen se aşează la distanţa de 2,76 Å, iar atomul de hidrogen care face legătura se află la 0,99 Å de unul din atomii de oxigen şi la 1,77 Å de celălalt atom de oxigen. La gheaţă moleculele de apă sînt aşezate tetraedric, adică fiecare atom de oxigen este înconjurat de patru atomi de hidrogen; legătura dintre atomii de oxigen se face prin intermediul hidrogenului. Această structură se menţine în apă şi în stare lichidă, dar cu ridicarea temperaturii o parte din legături se desfac; la 40°C sînt desfăcute jumătate din legături.

Atomul de H dispune de un singur orbital 1s şi nu poate forma mai mult de o legătură covalentă cu un alt element. Protonul se ataşează de un anion la distanţa razei anionice; în partea neecranată se poate ataşa de încă un anion cu forţe mult mai slabe. La gheaţă, protonul se află la 1 Å de unul din atomii de oxigen şi la 1,77 Å faţă de celălalt; legătura lungă este foarte slabă. Punţile de hidrogen duc la structura apei.

Între pachetele de straturi ale montmorillonitului moleculele de apă se asociază orientat, respectînd simetria hexagonală (fig. 1.34).

Pentru a înţelege cazul particular pentru care la montmorillonit şi la vermiculit se aşează pachetul de molecule de apă, trebuie să arătăm că o parte din ionii Al^{3+} din octaedri sînt substituiţi prin Mg^{2+}. Prin aceasta, suprafeţele pachetelor de straturi capătă sarcini negative. Aceste sarcini negative fixează straturi de $Na^+ — H_2O$ încărcate pozitiv. Ionii alcalini şi alcalino-pămîntoşi Na^+, K^+, Ca^{2+} etc. din stratul apos pot fi uşor schimbaţi (schimbători de ioni). Datorită acestei proprietăţi de schimb ionic, aceste minerale argiloase au aplicaţii în industrie. Important este faptul că, în cazul montmorillonitului cantitatea de apă care poate fi astfel adiţionată în structură între pachetele de straturi nu este într-un raport stoechiometric definit, ci este variabilă. La deshidratare, straturile de molecule de apă nu sînt cedate la un punct fix de temperatură, ci are loc o liberare a lor din structură în mod progresiv cu ridicarea temperaturii. Deschidratarea termică începe la temperaturi joase (100°C), ceea ce arată că moleculele de apă sînt labil fixate în structură. Fenomenul fiind reversibil, prin cedarea sau adiţia apei, structura montmorillonitului nu se schimbă; numai distanţa între pachetele straturilor $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ se modifică, şi anume la montmorillonitul uscat în aer, distanţa între pachete este 8,6 Å, iar la saturare cu apă, aceasta este 19,7 Å. În felul acesta prin umezire sau uscare, cristalul însuşi, prin natura structurii sale, se „umflă sau se contractă", ceea ce este caracteristic pămînturilor bentonitice. La argilele montmorillonitice şi bentonitice apa, păstrînd o simetrie hexagonală, este adsorbită între pachetele reţelei cristaline, iar stratul de apă poate fi mai gros sau mai subţire, după gradul de hidratare. Diagrama din fig. 1.36 [18] arată variaţia distanţei dintre pachetele de straturi în Å în funcţie de gradul de hidratare.

Scanned with OKEN Scanner

Ca o consecință a structurii lor, argilele montmorillonitice au proprietăți fizice și comportare tehnologică net deosebite față de argilele caolinitice.

Ceea ce caracterizează argilele montmorillonitice și bentonitele este extraordinara lor plasticitate, atunci cînd formează paste umede. Plasticitatea pastelor de argilă este, în acest caz, datorită ordonării structurale a apei, intercalate intim între pachetele de straturi, în pelicule extrem de subțiri. S-a calculat că apa astfel dispusă este comprimată la presiuni mari de către cîmpul de forțe ale legăturilor reziduale, mărindu-și foarte mult vîscozitatea, peliculele de apă lucrează ca straturi foarte vîscoasei Vîscozitatea scade odată cu creșterea grosimi. peliculei de apă; prin aceasta se explică plasticitatea bentonitelor și caracterul unsuros al pastelor și suspensiilor, asemănător cu al coloizilor.

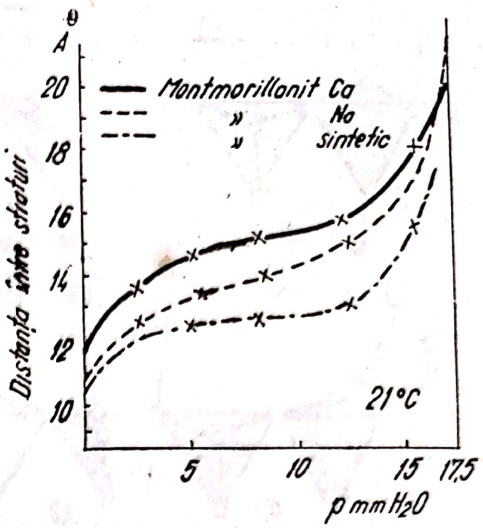


Fig. 1.36. Variația distanței între pachetele de straturi la montmorillonit. Hoffmann. Bilke [18].

Bentonitele sînt pămînturi naturale montmorillonitice, care, datorită proprietăților arătate anterior, au aplicații numeroase și interesante în tehnică

Straturi tip caolinit.

Caolinitul. Mineralele componente ale argilelor aparținînd acestui tip de structură, sînt hidroaluminosilicați, de formula generală: $nSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$, fiind întîlnite următoarele grupe mai importante: grupa caolinitului, din care fac parte caolinitul, dichitul, nacritul, anauxitul, corespunde formulei $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ și grupa haloizitului — haloizitul $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$.

În schema structurală a caolinitului, apare un strat de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ legate între ele prin cîte trei vîrfuri, în inele hexagonale (fig. 1.37) [14, 19, 20]. Legat de acest strat apare un alt strat de octaedre de $[AlO_2(OH)_4]^{5-}$. Valența liberă a O^{2-} sau OH^- se împarte către doi ioni Al^{3+}; fiecare Al^{3+} primește $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ valențe de la cei doi O^{2-} și patru OH^- înconjurători. Stratul de tetraedre împreună cu stratul de octaedre formează un pachet de straturi independent, care nu este legat în nici un fel cu pachetul următor. De aici rezultă clivajul lamelelor de caolinit, în solzișori de grosime extrem de mică.

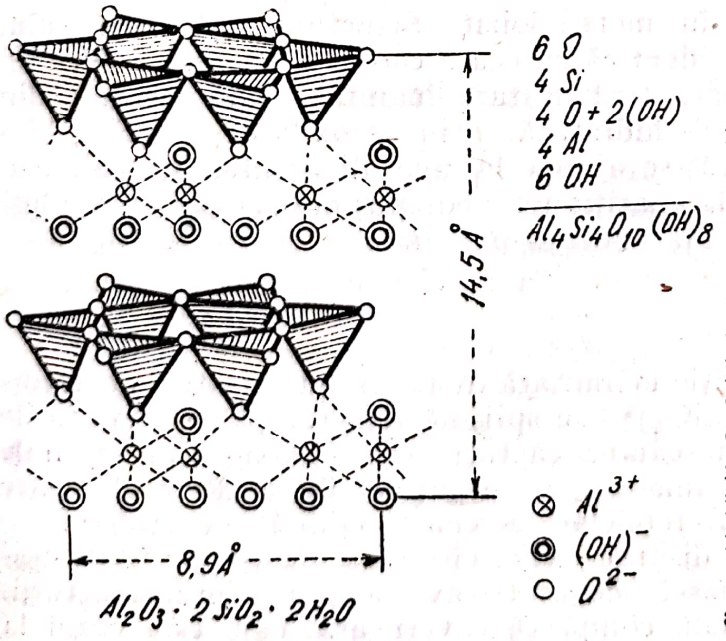


Fig. 1.37. Structura caolinitului. Kerr (20), Mehmel [19], Correns [14].

Așezarea straturilor unele sub altele ordonează grupele structurale sub o anumită înclinare (fig. 1.38) [10]. Caolinitul, dichitul, nacritul

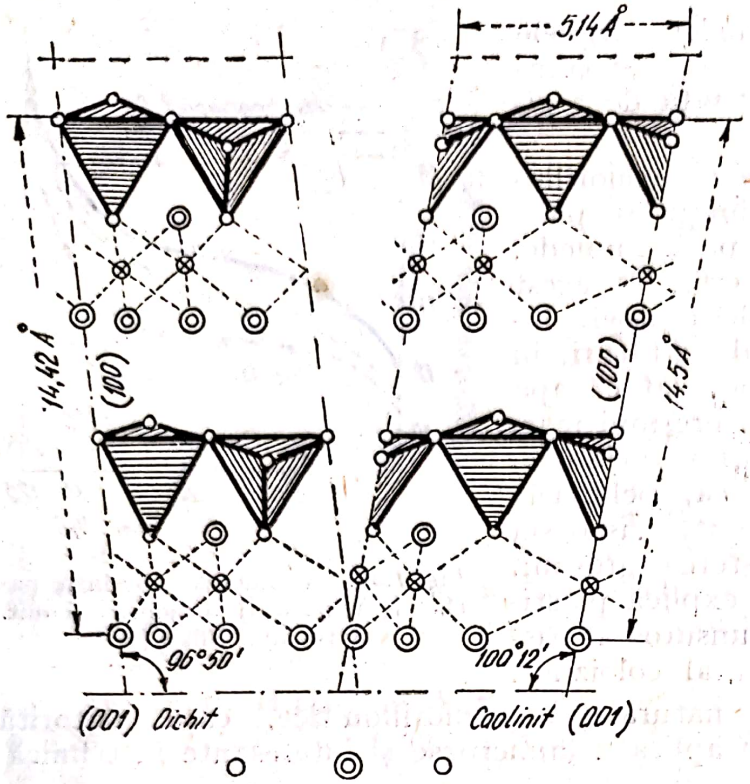


Fig. 1.38. Simetria staturilor structurale la caolinit și dichit. Grüner [10].

sînt identici din punct de vedere chimic; deosebirea constă în simetria de succesiune a grupelor structurale, adică unghiul între axele [100] și [001], așa cum se arată în figură. Deși identici din punct de vedere chimic, proprietățile acestor minerale diferă: ca exemplu se menționează deshidratarea care are loc pentru caolinit la 400—450°C, pentru dichit la 510—575°C, pentru nacrit la 600°C. Din punct de vedere genetic, caolinitul s-a format la temperaturi joase, dichitul în ape hidrotermale la temperaturi mijlocii, nacritul la temperaturi înalte, prin fenomene hidrotermale și pneumatolitice. Deosebirea de structură este cauzată de condițiile de geneză în care aceste minerale s-au format.

Haloizitul corespunde formulei $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$. În schema sa structurală (fig. 1.39, a) [23] se remarcă un strat de tetraedre de $[SiO_3(OH)]$. Tetraedrele au la unul din vîrfuri o grupă OH^- în locul oxigenului; stratul de tetraedre de $[SiO_3(OH)]$ nu mai dispune în felul acesta de valențe libere. Aluminiul coordinează în octaedre $[Al(OH)_6]$, care nu mai au valențe libere la vîrfuri. În felul acesta stratul de tetraedre nu are nici un fel de legătură cu stratul de octaedre.

Prin desoxilare, chiar la 50°C, haloizitul cedează $2H_2O$, rețeaua suferă o transformare ireversibilă, trecînd în metahaloizit. Structura metahaloizitului $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, este aproape identică cu cea a caolinitului (fig. 1.39, b). Structural, haloizitul arată un grad de hidratare înaintat, fiind alcătuit din grupe de silice hidratată și alumină hidratată. Prin desoxilarea termică, din silice hidratată și alumină hidratată, se ajunge la una din sintezele caolinitului. Desoxilarea duce în acest caz la apariția unui compus nou, aceea ce explică de ce desoxilarea este în acest caz un fenomen ireversibil.

1.3.2.7. *STRUCTURA SPAȚIALĂ*

Structura spațială este o asociație nelimitată de mai multe straturi de tetraedre (fig. 1.40) [21]. Tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ se sprijină reciproc pe toate vîrfurile formînd punți de oxigen. Aceasta înseamnă că toți ionii de oxigen au sarcinile negative saturate, fără să mai rămînă sarcini negative libere. Radicalul care se repetă este $[SiO_2]_\infty$. Este cazul rețelelor de cuarț, tridimit, cristobalit.

Se observă că tetraedrele sînt dispuse ciclic, cîte șase, în așa fel încît, așezarea lor spațială face uneori să se nască adevărate caverne în interiorul structurii. La unii silicați cu structură spațială complexă cavernoasă, cum este cazul la zeoliți, aceste structuri au proprietăți foarte interesante.

Scanned with OKEN Scanner

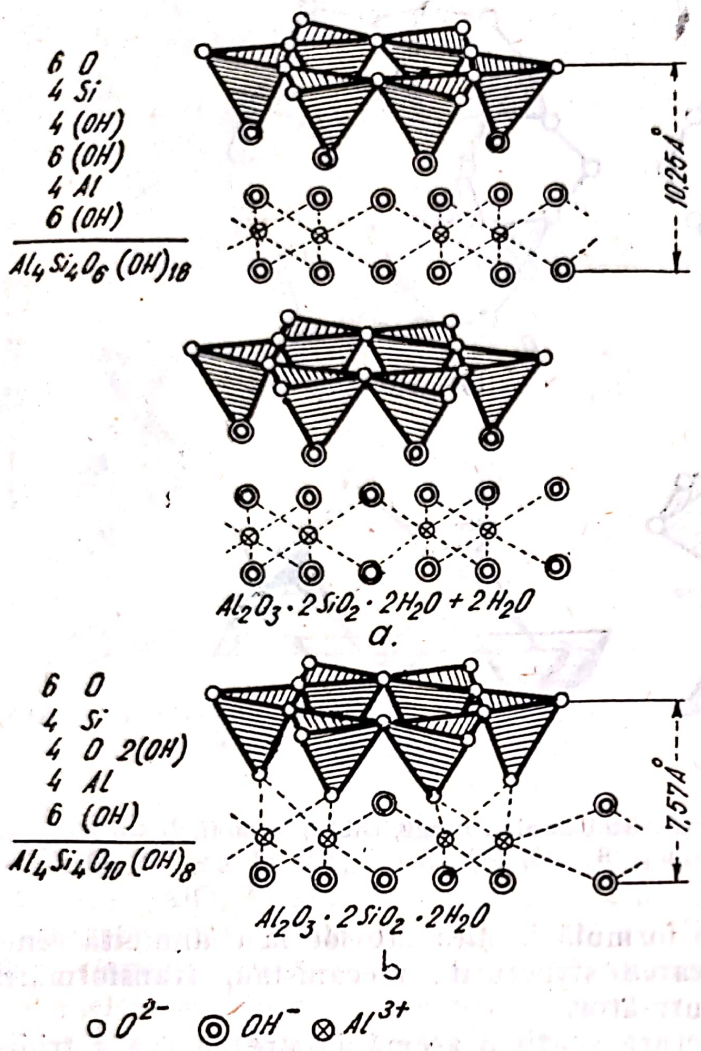


Fig. 1.39. Structura haloizitului. Mehmel [23].

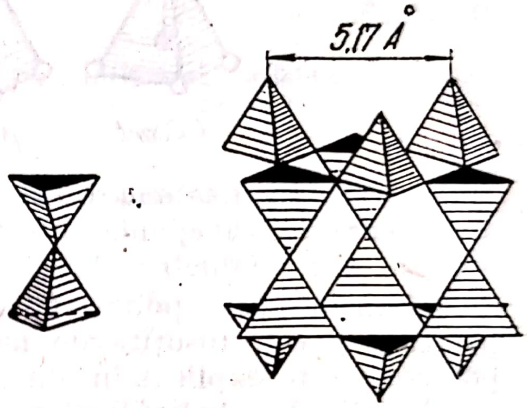


Fig. 1.40. Structura spațială a tridimitului. Neff [21].

1.3.2.8. *SOLIDE SILICATICE CU STRUCTURA SPAȚIALĂ*

Cuarțul, tridimitul și cristalobalitul. Cuarțul, tridimitul și cristalobalitul sînt stările polimorfe cristaline ale silicei, avînd aceeași formulă chimică, SiO_2. Structura este alcătuită din tetraedrele grupei $[SiO_4]^{4-}$, formînd inele hexagonale, care se ating în toate vîrfurile, prin punți de oxigen. În felul acesta toate velențele sînt satisfăcute.

Cuarțul, tridimitul și cristalobalitul au aceeași structură spațială diferind numai în privința simetriei după care se ordonează grupele tetraedrice.

Astfel, la β — cuarț unghiul între nodurile ocupate de Si—O—Si este de 150°, ceea ce face ca succesiunea tetraedrelor unul față de altul să apară rotită în sensul unui șurub cu pas dublu (fig. 1.41, b, c).

La α — cuarț și α — tridimit, unghiul între nodurile rețelei Si—O—Si este 180° (fig. 1.41, a, c) [8, 11, 22]. Fiecare al treilea rînd al rețelei spațiale se repetă.

La α — cristalobalit, unghiul Si—O—Si este tot 180° (fig. 1.41, d) dar așezarea este în așa fel făcută, încît fiecare al patrulea rînd al rețelei spațiale se repetă.

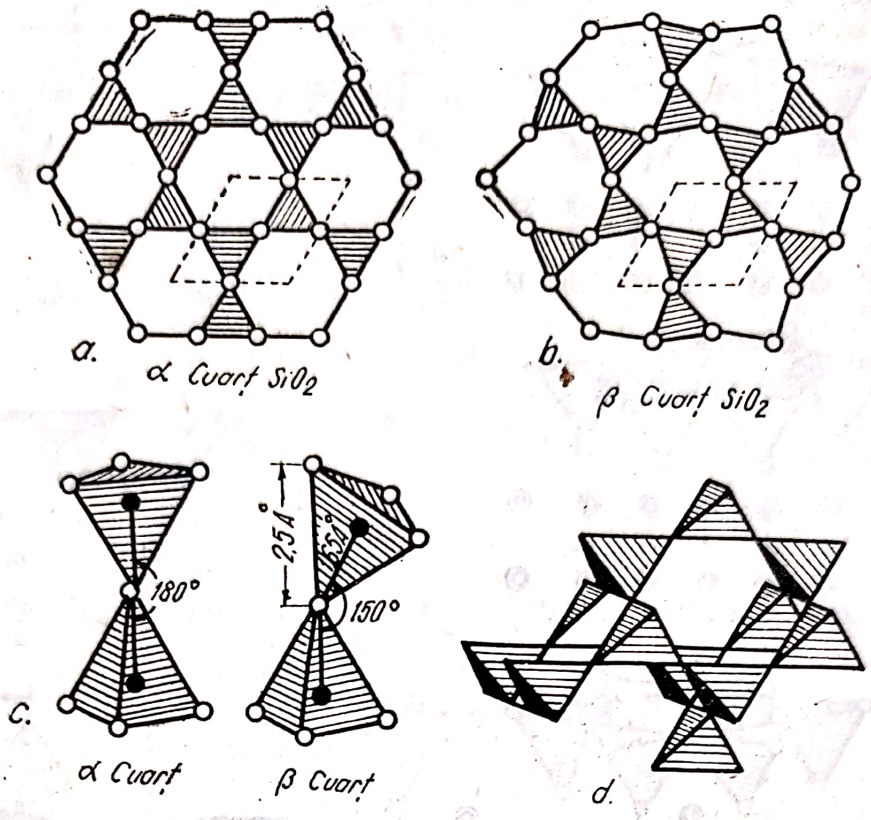


Fig. 1.41. Structura cuarțului și cristobalitului. Bragg, Gibbs, Wykoff, Nieuwenkamp [8; 11], Neff

Transformarea polimorfă dinr-o formulă în alta are loc la o anumită temperatură și este însoțită de modificarea structurii; mecanismul transformării polimorfe este explicat în aliniatul următor.

Nefelinul și kaliofilitul au structură spațială asemănătoare cu cea a tridimitului. Nefelinul ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) și kaliofilitul ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) corespund formulei $Na(SiAlO_4)$ respectiv $K(SiAlO_4)$. Dacă în structura tridimitului jumătate din tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ se substituie cu tetraedre de $[AlO_4^5]^-$, se ajunge la structura nefelinului și kaliofilitului. Valența liberă suplimentară a tetraedrului $[AlO_4]^{5-}$ trebuie să fie neutralizată prin așezarea în rețea a cationilor Na^+ respectiv K^+, care coordinează în $[NaO_{10}]$, respectiv $[KO_{12}]$. Nefelinul și kaliofilitul prezintă, ca și silicea, o stare polimorfă de temperatură înaltă, numită carnegieit sodic sau potasic. Structura carnegieitului este cea a cristalobalitului, în care s-a înlocuit jumătate din tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$ prin tetraedre $[AlO_4]^{5-}$, cu apariția în rețea a grupelor $[NaO_{10}]$, necesar a satisface valența liberă suplimentară a grupei $[AlO_4]^{5-}$.

Feldspații. Feldspații sînt aluminosilicați alcalini sau alcalino-pămîntoși. *Albitul* este feldspatul de sodiu cu formula $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, sau $Na(Si_3AlO_8)$; anortitul este feldspatul de calciu cu formula $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, adică $Ca(Si_2Al_2O_8)$. Structura felspaților este alcătuită din grupe $[SiO_4]^{4-}$ și $[AlO_4]^{5-}$ așezate în inele a cîte patru tetraedre (fig. 1.42) [22]. La feldspații alcalini fiecare inel conține trei tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ și un tetraedru $[AlO_4]^{5-}$, iar la cei alcalino-pămînteşti două tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ și două tetraedre $[AlO_4]^{5-}$. Toate tetraedrele se sprijină spațial pe toate vîrfurile prin punți de oxigen. Tetraedrele de silice au toate valențele de oxigen saturate; pentru fiecare tetraedru de $[AlO_4]^{5-}$ rămîne cîte o valență liberă. Această valență este neutralizată

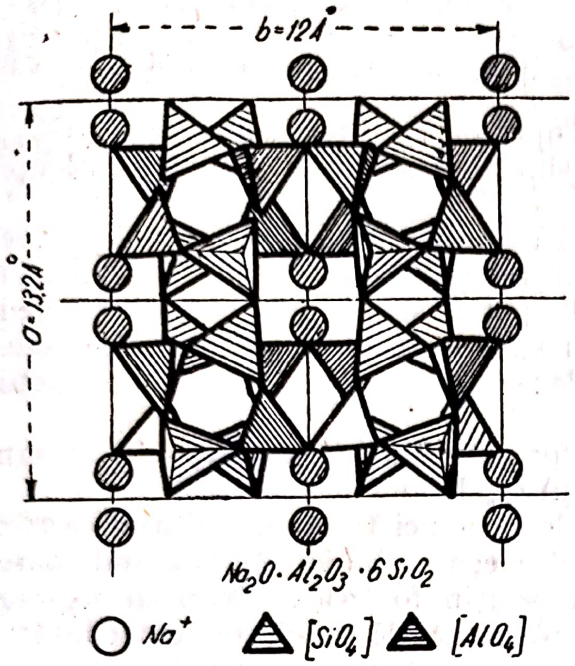


Fig. 1.42. Structura feldspaților. Schiebold, Taylor [22].

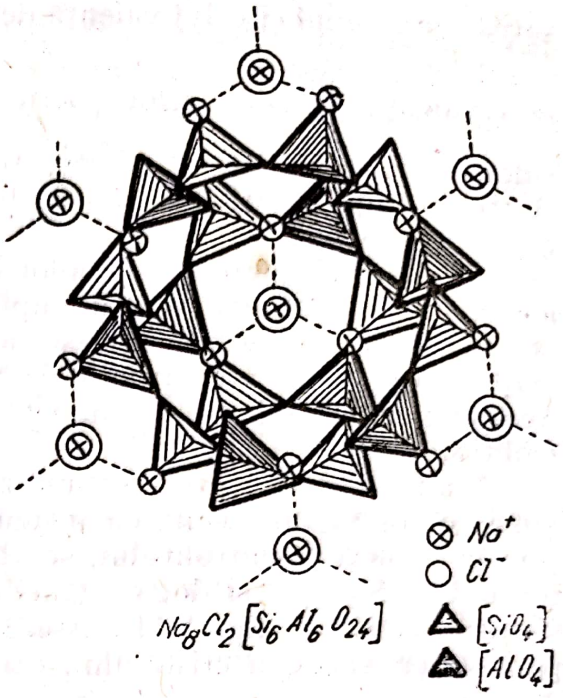


Fig. 1.43. Structura sodalitului. Pauling [22].

de cationii de Na^+ și formula arată că, în cazul albitului, pentru fiecare tetraedru de $[AlO_4]^{5-}$ stă la dispoziție un Na^+; în cazul anortitului pentru fiecare două tetraedre $[AlO_4]^{5-}$ stă la dispoziție cîte un Ca^{2+}. Regula valențelor este în felul acesta respectată. Cationii coordinează ca $[NaO_{10}]$ respectiv, $[CaO_{10}]$. Cationii Na^+, respectiv Ca^{2+}, se înșiruie după anumite plane. Legăturile cele mai slabe ale rețelei sînt date de prezența cationilor Na^+ și Ca^{2+}, cationi cunoscuți că au rază ionică mare. Clivajul și dislocarea rețelei, sub acțiunea agenților fizici și chimici, se face tocmai de-a lungul planelor ocupate de cationi alcalini și alcalino-pămîntoși. În contact cu apa, ionii Na^+, respectiv Ca^{2+}, sînt ușor cedați din rețea; prin hidroliză aceștia migrează în apă; prin pătrunderea apei în rețea, se produce un intens proces de hidratare. Aceste reacții cristalochimice de hidroliză și hidratare a feldspatului stau la baza genezei caolinitului și argilelor prin degradarea feldspaților.

Zeoliții: sodalitul, natrolitul și ultramarinul. Mineralele din această familie sînt aluminosilicați complecși, a căror structură este deosebit de intresantă.

Sodalitul clorosodic are formula $Na_8Cl_2[Si_6Al_6O_{24}]$. În structura sa [22] (fig. 1.43), apar inele de cîte 12 tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$ și $[AlO_4]^{5-}$ în coordinare $[Si_6Al_6O_{24}]^{6-}$. În fiecare inel alternează un tetraedru $[SiO_4]^{4-}$ cu unul $[AlO_4]^{5-}$. Aceste inele mari se închid cu cîte două inele de șase tetraedre și formează adevărate caverne* mari în interiorul structurii. În caverne se pot plasa cu ușurință cationii cu raza ionică mare ca Na^+, K^+, Ca^{2+} etc. precum și anionii cu rază ionică mare cum sînt Cl^-, So_4^{2-}, OH^- etc.

Regula valențelor este respectată: anume la un inel de șase tetraedre se adiționează un Cl^- și patru Na^+ în coordinația $[ClNa_4]^{3-}$. Valența clorului este

* Zeoliții fac parte din categoria „compușilor de incluziune" sau clatrați (clatratus = colivie), cum au fost denumiți de Powell [2], iar datorită golurilor prezente sub formă de canale se mai numesc „aducți".

satisfăcută, luînd cîte 1/4 valenţă de la cei patru Na^+ înconjurători, deci $4 \cdot \frac{1}{4} =$ $= 1$ valenţă. Rămîne celor patru Na^+ cîte 3/4 valenţă, în total $4 \cdot \frac{3}{4} = 3$ valenţe de sodiu. Inelul de şase tetraedre cuprinde trei tetraedre de $[AlO_4]$ cu trei valenţe negative de oxigen libere, cre sînt neutralizate de cele trei valenţe pozitive de sodiu.

Se observă că aşezarea ionilor de Cl^- şi Na^+ în golurile mari ale reţelei este foarte labilă. Datorită acestui fapt, ionii pot migra din reţea, fără ca aceasta să se modifice. În soluţii apoase, ionii de Cl^- pot fi substituiţi în reţea cu ioni SO_4^{2-}, Co_3^{2-}, OH^- etc, iar ionii de Na^+ pot fi substituiţi cu K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc. Aceste reacţii de schimb de ioni sînt reversibile ; ele constituie aşa-numitele reacţii zeolitice.

N a t r o l i t u l este tot un zeolit cu formula $Na_2[Si_3Al_2O_{10}] \cdot 2H_2O$ sau a n a l c i m u l un zeolit cu formula $Na[Si_2AlO_6]H_2O$.

În structura natrolitului, se observă inele de cinci tetraedre, şi anume trei tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ şi două tetraedre $[AlO_4(]^{5-}$ legate spaţial [22], avînd toate vîrfurile comune (fig. 1.44). Aşezarea lor în spaţiu formează şiruri în zig-zag paralele cu axa C a cristalului, care lasă în reţea canale deschise la extremităţi.

În aceste canale se aşează în zig-zag lanţul $[Na \cdot H_2O]_\infty^+$ dedus din structura apei, aşa cum a fost expus anterior. Se vedere că fiecare membru al lanţului are $2 \cdot \frac{1}{2} = 1$ valenţă pozitivă liberă. Scheletul canalelor fiind alcătuit din tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$ şi $[AlO_4]^{5-}$ alternate, cele din urmă avînd cîte o valenţă

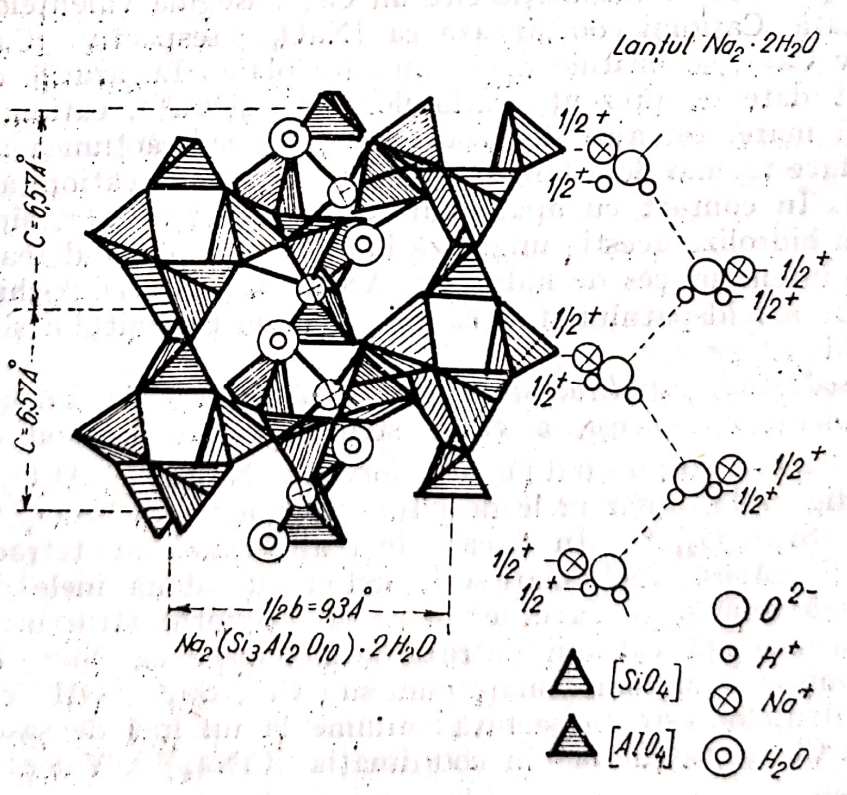


Fig. 1.44. Structura natrolitului. Schiebold, Pauling, Taylor, Heck, Jackson [22].

Scanned with OKEN Scanner

de oxigen disponibilă, rezultă că lanțul $[Na \cdot H_2O]^+_\infty$, purtător de valențe pozitive, este fixat de pereții canalelor. Regula valențelor este respectată; lanțul $[Na \cdot H_2O]^+_\infty$ fiind alcătuit din elemente cu rază ionică mare, are o stabilitate slabă. De aici rezultă proprietățile acestor zeoliți, privind deshidratarea și schimbul de baze, fenomene reversibile și care nu modifică scheletul rețelei. Zeoliții sînt silicați naturali sau sintetici, folosiți în tehnică pentru s c h i m b u l d e i o n i (epurarea apelor) sau s i t e m o l e c u l a r e. Cationii care se pot schimba ușor sînt Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+, Ag^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc.

1.3.2.9. *INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE GENEZĂ ASUPRA TIPULUI DE STRUCTURĂ ORDONATĂ ȘI PROPRIETĂȚILOR SOLIDELOR SILICATICE*

Structurile mineralelor naturale sau artificiale sînt determinate de condițiile fizico-chimice care au existat în momentul cristalizării. În fenomenele de geneză și diferențiere magmatică, se poate constata că tipul de structură insulară apare la silicații care au cristalizat din magma topită la temperaturile cele mai înalte (cazul olivinelor). La scăderea temperaturii în magma topită, cristalizează de preferință tipul lanț și bandă, întîlnit la piroxeni și amfiboli. La temperaturi mai scăzute apar structuri stratificate. Structurile spațiale apar la silicații formați la temperaturile cele mai joase.

Proprietățile fizice generale, ca de exemplu textura morfologică (aciculară, fibroasă, foioasă, solzoasă, compactă) sînt strîns legate de tipul de structură.

Clivajul, duritatea, rezistențele mecanice etc. sînt o consecință a tipului structural sub care se prezintă compușii respectivi.

Proprietățile optice sînt legate de rețeaua și simetria cristalului. Refracția se poate deduce, plecînd de la refracția ionică. Indicii de refracție ionică la elementele care se întîlnesc în minerale sînt prezentați în tabelul 1.6.

Tabelul 1.6

Ionii	O^{2-}	Si^{4+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	N^+	Ca^{2+}
Indicele de refracție ionică	3,3—3,6	0,25	0,3	0,4	0,7	2,0
Raza ionică, Å	1,32	0,39	0,57	0,78	0,98	1,06

Se observă o corelație între raza ionică și refracția ionică. Ionii cu raza mică dau structuri mai dense, iar ionii cu rază mare dau structuri mai afînate. Există un strîns paralelism între densitate și refracția luminii; densitatea este în primul rînd legată de structura mineralului respectiv; reciproc, indicele de refacție dă o indicație asupra densității și compactității structurii. Se observă că la structurile compacte (cazul distenului), valoarea teoretică a indicelui de refracție, dedusă prin calcul, este identică cu valoarea determinată experimental. În cazul unei structuri afînate, rezultat al intercalării unor ioni de diametru mare, de exemplu Mg^{2+} (cazul olivinului, monticelitului), indicele de refracție stabilit experimental are valori mai mici decît cel teoretic.

Scanned with OKEN Scanner

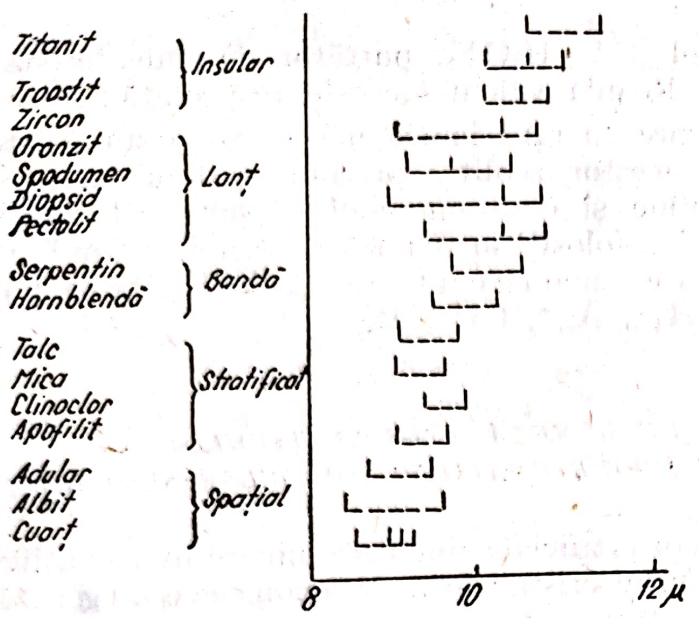


Fig. 1.45. Spectrul de absorbție în infraroșu la diferite tipuri de structură. Wirtz [25], Matossi [24].

Spectrele de absorbție în infraroșu depind de compactitatea și tipul structurii. Spectrul de absorbție în infraroșu la diverse minerale care aparțin tipurilor de structură diferită este redat în fig. 1.45 [24, 25]. Banda de absorbție la tipul insular corespunde lungimii de undă $\lambda \cong 12\ \mu$; trecînd la tipurile de structură lanț, bandă, stratificat, spațial, spectrul de absorbție se deplasează spre lungimi de undă din ce în ce mai mici.

Desigur că, nu se pot epuiza aici considerațiile privind corelația între proprietățile fizice și structură; ele vor fi dezvoltate în capitolele următoare. Se poate însă formula următoarea regulă: proprietățile fizice la solidele silicatice sînt calitativ și cantitativ determinate de structurile respective.

1.4. *DFFECTELE SOLIDELOR CRISTALINE*

Așezarea perfectă ordonată în care particulele constitutive ocupă poziții bine determinate și posedă energie potențială minimă, este posibilă numai pentru a reprezenta o rețea ideală.

Rețelele cristalelor reale prezintă abateri de la această reprezentare, numite „defecte de rețea" sau „imperfecțiuni", care determină o creștere a energiei interne și o creștere a entropiei prin creșterea dezordinii cristalului. Cu toate acestea, cristalele reale sînt sisteme termodinamic stabile, creșterea entropiei diminuează creșterea ΔH, condiția de echilibru fiind determinată de minimul energiei libere, conform principiului al treilea ($\Delta G = \Delta H - TS$).

Spre deosebire de cristalul ideal, cristalul real, deși păstrează simetria geometrică a celulei elementare, prezintă abateri ale rețelei cristaline de la periodicitatea perfectă, manifestată prin existența particulelor în poziții care nu corespund minimului energiei potențiale, abateri de formă și de compoziție etc.

Multe proprietăți ale solidelor sînt influențate de prezența defectelor (tensiunea de vapori, difuzia sau autodifuzia prin solide, conductivitatea unor semiconductori, culoarea unor cristale, luminiscența, existența unor procese fizice și chimice, valorile scăzute ale unor proprietăți fizico-mecanice față de cele teoretice, cum ar fi limita de elasticitate, rezistența la rupere, permeabilitatea magnetică).

Defectele rețelelor cristaline apar datorită impurităților din topitură, condițiilor de răcire a topiturii care, de cele mai multe ori, se abat de la starea de echilibru, contracțiilor termice a fazelor în timpul răcirii, acțiunii particulelor elementare asupra cristalului în timpul creșterii lui, transformările polimorfe, solicitările exterioare etc.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în condiţii reale, se formează reţele cristaline reale şi cristale reale, în care pot exista următoarele defecte:

1) Defecte punctiforme: goluri (vacanţe), atomi interstiţiali, soluţii solide, defecte Frenkel şi Schottky, oxizi nestoechiometrici etc.;

2) Defecte liniare: dislocaţii (de suprafaţă şi interne), defecte punctiforme în lanţ;

3) Defecte de suprafaţă: suprafaţa cristalelor în contact cu alte faze, limitele dintre granule, defecte de împachetare etc.;

4) Defecte de volum: pori, incluziuni, separări etc.;

5) Defecte electronice.

1.4.1. VACANŢE DE REŢEA (NOD VACANT) — DEFECTE SCHOTTKY

Vacanţele de reţea constau în prezenţa nodurilor neocupate. Defectele de acest tip apar la cristale cu reţea atomică (germaniu), ionică (KCl) şi moleculară.

Un atom sau un ion, de la un nod din interior, se transferă pe suprafaţa cristalului; în acest caz, entropia creşte datorită apariţiei dezordinii.

Probabilitatea (P) pentru ca un nod să fie vacant este dată de factorul Bolzman corespunzător echilibrului termic la temperatura T şi anume: $P = e^{-E_v/KT}$.

Numărul de vacanţe (n) în echilibru cînd $n \ll N$ este:

$n \simeq Ne^{-E_v/KT}$, unde E_v este energia necesară pentru a deplasa un atom de la nodul interior la suprafaţă;

N — este numărul de atomi.

Defectele Schottky provoacă micşorarea densităţii cristalelor, creşterea volumului, masa rămînînd constantă (fig. 1.46).

La cristalele mixte, vacanţa de reţea se produce prin adiţia unui ion bivalent în locul unui ion monovalent, spre exemplu dizolvarea $CaCl_2$ în KCl. Cu fiecare ion bivalent, Ca^{2+}, pentru a asigura neutralizarea structurii, rămîne cîte un nod vacant; cu introducerea Ca^{2+} se micşorează densitatea, din cauza producerii vacanţei.

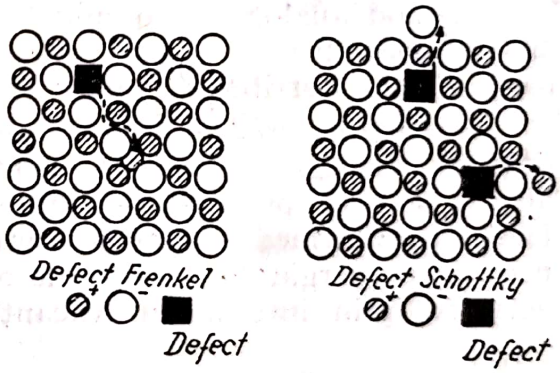


Fig. 1.46. Defectele Frenkel şi Schottky.

1.4.2. ATOMI INTERSTIŢIALI — DEFECTE FRENKEL (fig. 1.46)

Aceste defecte constau în ioni sau atomi deplasaţi între nodurile reţelei (între planele reticulare). Defectele Frenkel se întîlnesc mai puţin la ionii sau atomii sensibili egali, deoarece în acest caz, aşezarea între nodurile reţelei este mai greu realizabilă.

Un atom de la un nod este transferat într-o poziţie interstiţială. Numărul de defecte Frenkel (n) în echilibru cînd $n \ll N$ este:

$$n \simeq (N,\ N')^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-E_f/2KT},$$

unde N și N' este numărul nodurilor, respectiv al interstițiilor și E_j este energia necesară trecerii un atom de la un nod la interstiție.

Defectele Frenkel nu modifică volumul și densitatea cristalelor.

1.4.3. DIFUZIA CRISTALOCHIMICĂ

Sînt posibile trei mecanisme ale difuziei și anume: prin rotație în jurul punctului median; prin migrare între spațiile interstițiale; prin migrare între nodurile vacante.

Difuzia se datorește existenței unui gradient de concentrație a atomilor sau a vacanțelor (grad N); fluxul net (J_N) al atomilor de aceeași specie într-un solid, ascultă de legea lui Fick: $J_N = -D \cdot \text{grad } N$, unde D este constanta de difuzie, respectiv

$$D = D_0 e^{-E/KT} = \nu a^2 e^{-E/KT}, \text{ unde}$$

E este energia de activare a procesului, prin care un atom trebuie să învingă bariera de potențial a cîmpului vecinilor săi; a — este distanța între planele din rețea între care are loc difuziunea; ν este frecvența vibrației atomilor. Aceasta înseamnă că într-o secundă atomul ciocnește de ν ori bariera; în felul acesta, probabilitatea (p) de escaladare (salt) este $p \simeq \nu e^{-E/KT}$; Fluxul difuziei (J_N) va fi:

$$J_N \approx -pa^2(dN/dx).$$

În mod analog, se comportă și mecanismul difuziei vacanțelor. Constanta difuziei poate fi determinată cu tehnica trasorilor radioactivi, prin care se urmărește difuzia distribuției ionilor radioactivi, în funcție de timp și distanță.

Autodifuzia cristalochimică este difuzia atomilor rețelei proprii și nu a impurităților. Energia de activare pentru autodifuzie este diferită, după cum autodifuzia se face prin intermediul vacanțelor, față de cazul cînd autodifuzia se face prin intermediul spațiilor interstițiale; autodifuzia prin spații interstițiale necesită o energie de activare de o valoarea aproape dublă față de necesarul de activare, prin intermediul vacanțelor (Huntington) [1].

1.4.4. CENTRELE DE CULOARE

Centrele de culoare, notate cu F (Farbe — culoare) au fost identificate la început la cristalele halogenurilor alcaline încălzite în exces de vapori alcalini sau iradiate cu raze X. Ele au fost identificate și în solidele silicatice cristaline și vitroase.

Excesul de electroni care apare în solid (datorită introducerii unui exces de cationi sau iradieri cu raze X) se localizează în nodurile atomice vacante care acționează ca centre cu sarcină efectivă, creînd un cîmp coulombian, capabil să lege acești electroni.

Centrul F de culoare a fost identificat cu ajutorul rezonanței electronice de spin, ca un electron legat de o vacanță de ioni negativi. Dacă se adaugă atomi alcalini în exces la o halogenură alcalină, de exemplu, atunci se creează un număr corespunzător de vacanțe de ioni negativi. Electronul de valență

Scanned with OKEN Scanner

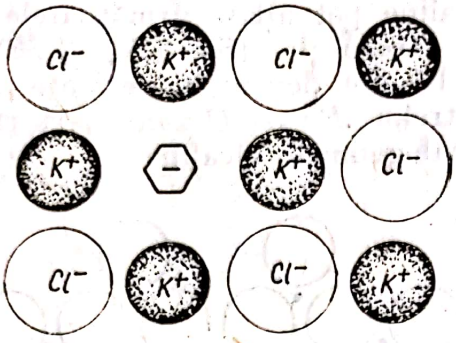


Fig. 1.47. Centrul de culoare F

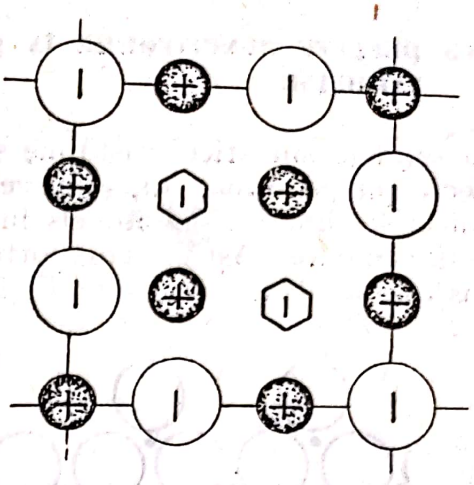


Fig. 1.48. Centrul M [1].

al atomului alcalin nu mai este legat de atom; electronul migrează prin cristal și devine legat de un nod ionic negativ vacant. Acest „model" al centrului de culoare F este în concordanță cu datele experimentale:

— Absorbția optică a centrului F este o caracteristică a cristalului și nu a metalului alcalin folosit în vapori;

— Cristalele colorate prin încălzire în vapori conțin, la analiza chimică, un exces de atomi alcalini;

— Cristalele colorate sînt mai puțin dense decît cele necolorate; aceasta concordă cu cele arătate mai sus și anume că introducerea vacanțelor micșorează densitatea.

Centrele complexe de electroni capturați sînt formate din grupe de centre F (fig. 1.48, 1.49) [1].

Centre M formate din două centre F adiacente (fig. 1.48).

Centre R formate din trei centre F adiacente(fig. 1.49).

Golurile pot fi capturate, de asemenea, pentru a forma centre de culoare. Cel mai bine cunoscut centru de gol este centrul V_K (fig. 1.50).

Centre V_K formate de un gol ocupat de o pereche de ioni negativi (adică o „moleculă" Cl_2^-) (fig. 1.50).

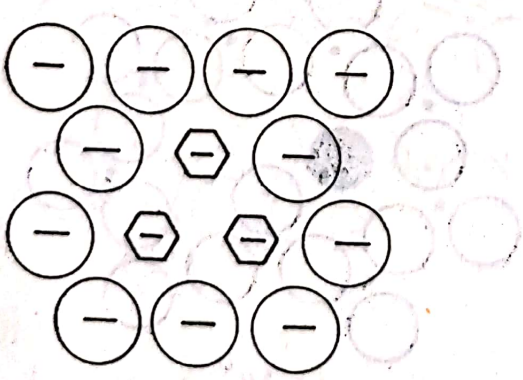


Fig. 1.49. Centrul R [1].

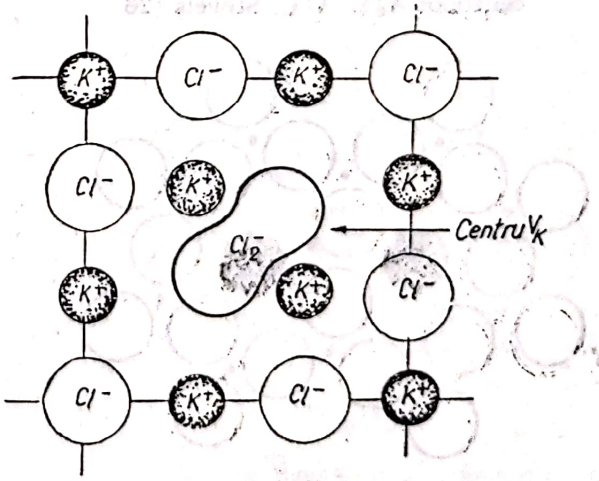


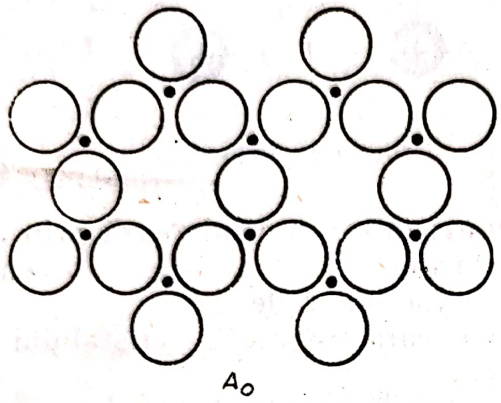
Fig. 1.50. Centrul V_K [1].

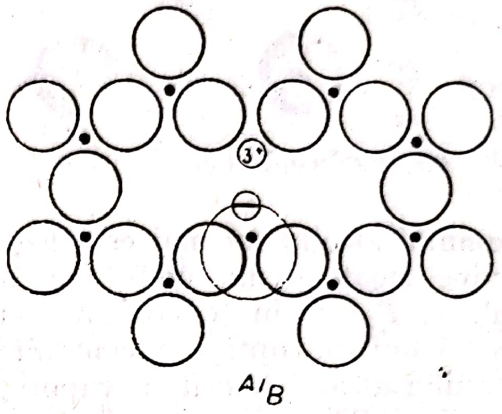
Scanned with OKEN Scanner

1.4.5. DEFECTE PUNCTIFORME ÎN SOLIDE SILICATICE, CRISTALINE ŞI VITROASE

În solidele silicatice cristaline şi necristaline pot apare următoarele tipuri de defecte punctiforme, după Stevels [176], tabelul 1.7 (fig. 1.51—1.56).

Defectele descrise de Stevels în tabelul 1.7 pot deveni în anumite condiţii centre de culoare. Astfel, comportarea centrelor P_- şi Q_+ în cuarţ cristalin şi vitros este analoagă centrelor F şi V din halogenurile alcaline.





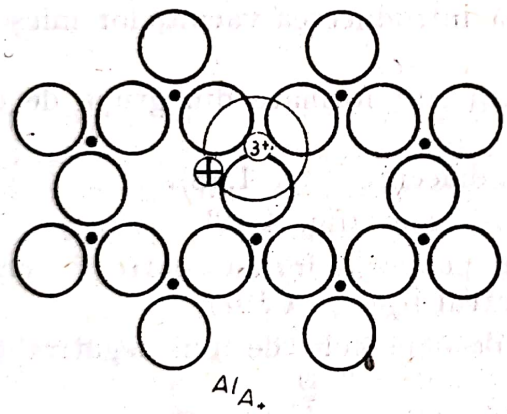


Fig. 1.51. Reprezentare schematică a centrelor A_0 şi Al_{A+} Stevels [26].

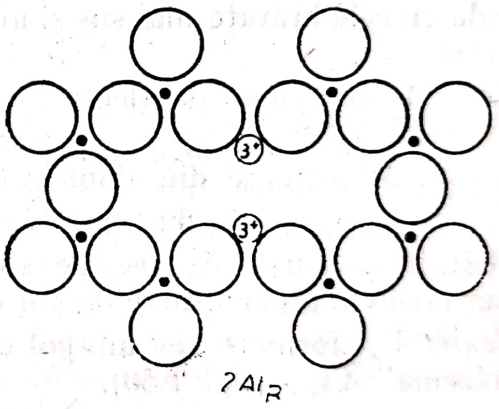
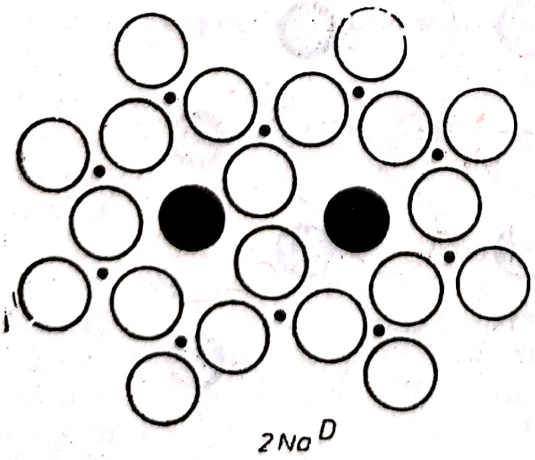


Fig. 1.52. Reprezentarea schematică a centrelor $^{Al}B_-$ şi $^{2Al}B_+$ Stevels [26].



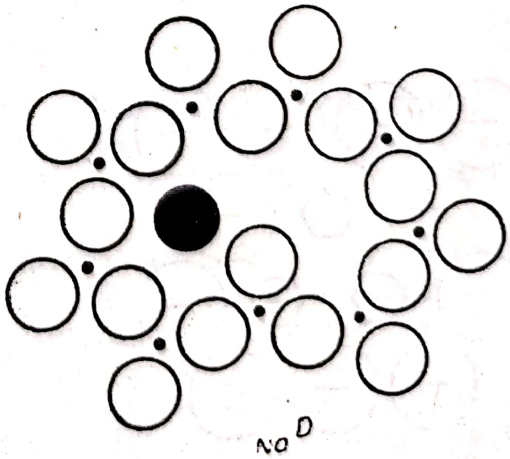


Fig. 1.53. Reprezentarea schematică a centrelor $_{2Na}D$ şi $_{Na}\mathring{D}$ Stevels [26].

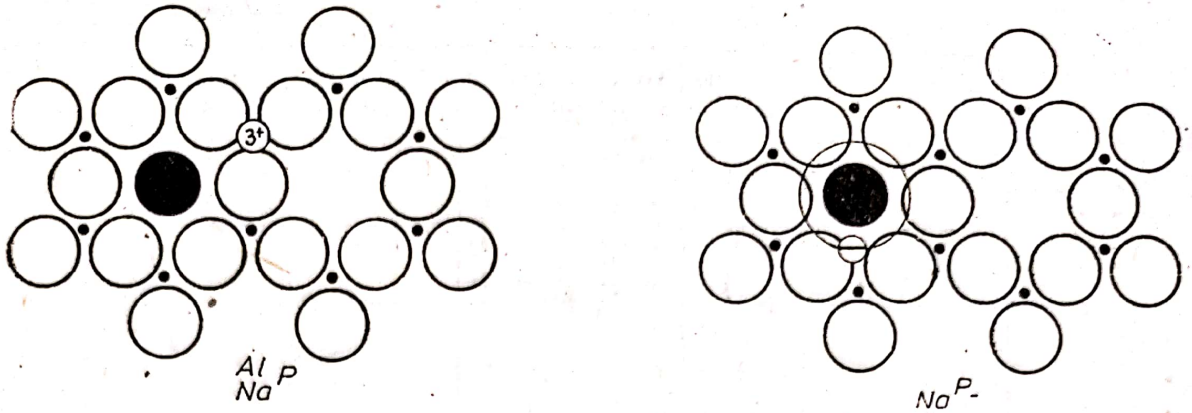


Fig. 1.54. Reprezentarea schematică a centrelor $_{Na}P_-$ și $^{Al}_{Na}P$ Stevels [26].

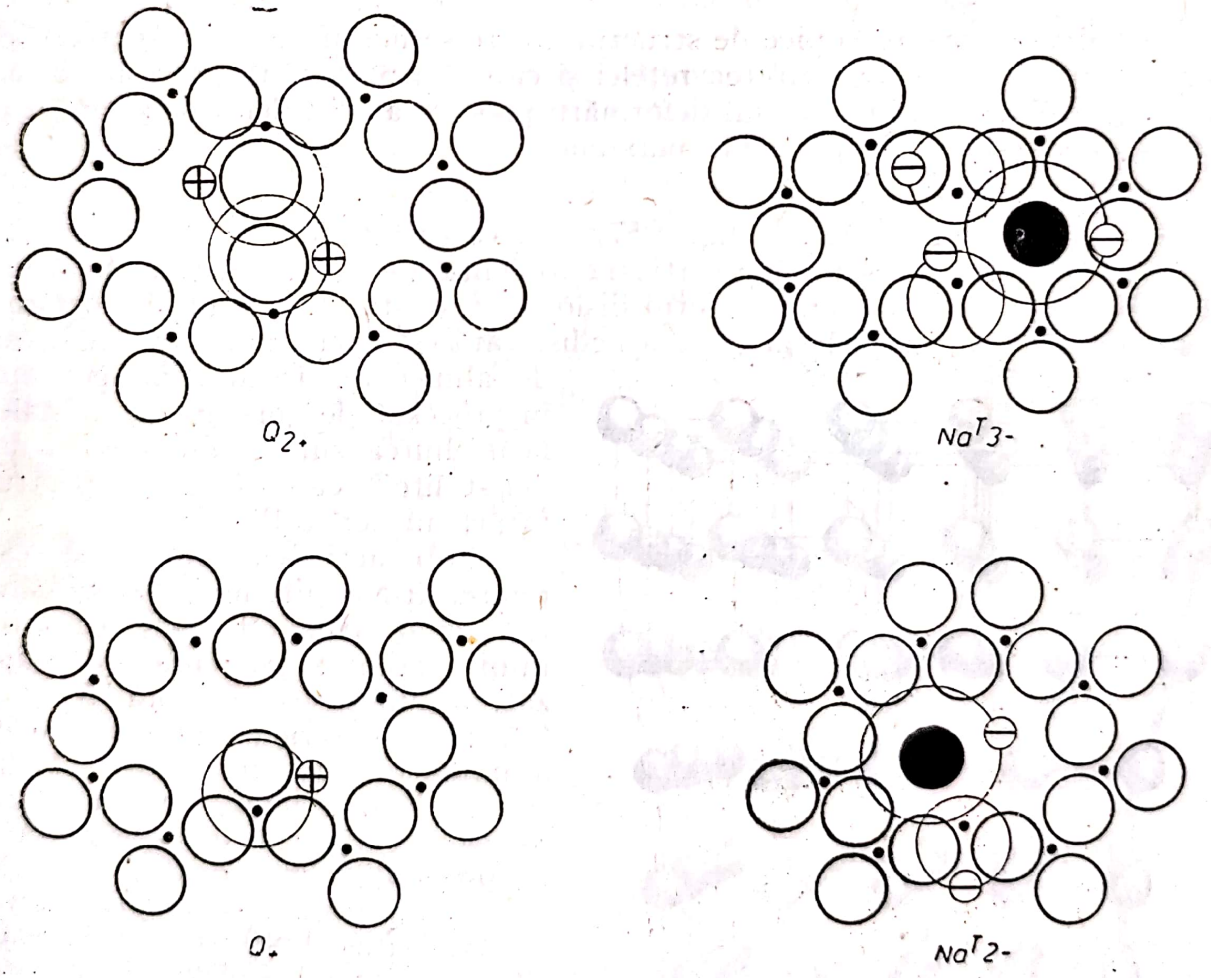


Fig. 1.55. Reprezentarea schematică a centrelor Q_{2+} și $\mathring{Q}_{+}$ Stevels [26].

Fig. 1.56. Reprezentarea schematică a centrelor $_{Na}T_{3-}$ și $_{Na}\mathring{T}_{2-}$ Stevels [26].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.7

Simbol	Vacanță de oxigen	Atom de oxigen nepuntat	Modificator de rețea (ioni interstițiali)
A			
B	×		
D		×	×
P			×
Q		×	
T	×		×

1.4.6. DISLOCAȚII ALE REȚELEI CRISTALINE

Sînt defecte macroscopice de structură, care se manifestă prin abaterea șirurilor reticulare de la periodicitatea rețelei și care iau naștere în procesul de creștere al cristalelor sau în procesul deformării plastice a cristalelor de-a lungul planurilor cu densitate de particule maximă.

Dislocațiile pot fi:

— Dislocații de margine (fig. 1.57) [1], care sînt defecte liniare, manifestate prin apariția unui semiplan vertical excedentar de atomi, intercalat în jumătatea superioară a atomului. În jurul dislocației, cristalul este puternic deformat. Frontiera între partea dislocată și cea nedislocată este perpendiculară pe direcția de alunecare. Dislocațiile pot apare în procesul de formare al cristalelor la întîlnirea sub un unghi mic a două „cristalite", care se unesc pentru a forma un „cristal".

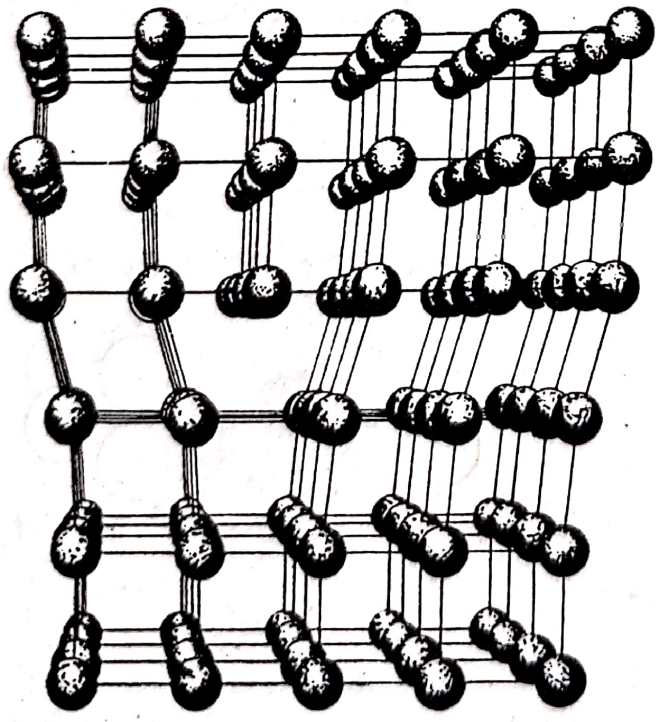


Fig. 1.57. Structura unei dislocații de margine.

Sub acțiunea eforturilor exterioare, dislocațiile migrează spre exterior, cînd, atingînd marginea cristalului, planul suplimentar este expulzat, formîndu-se o „treaptă" în cristal. Tensiunea exterioară necesară pentru a mișca o dislocație a fost calculată și este foarte mică, cu condiția ca forțele de legătură din cristal să nu fie pronunțat direcționale;

— Dislocația elicoidală (spirală Burgers) (fig. 1.58) [1]. O dislocație elicoidală marchează frontiera paralelă cu direcția de alunecare dintre partea lunecată și cea nelunecată a

Scanned with OKEN Scanner

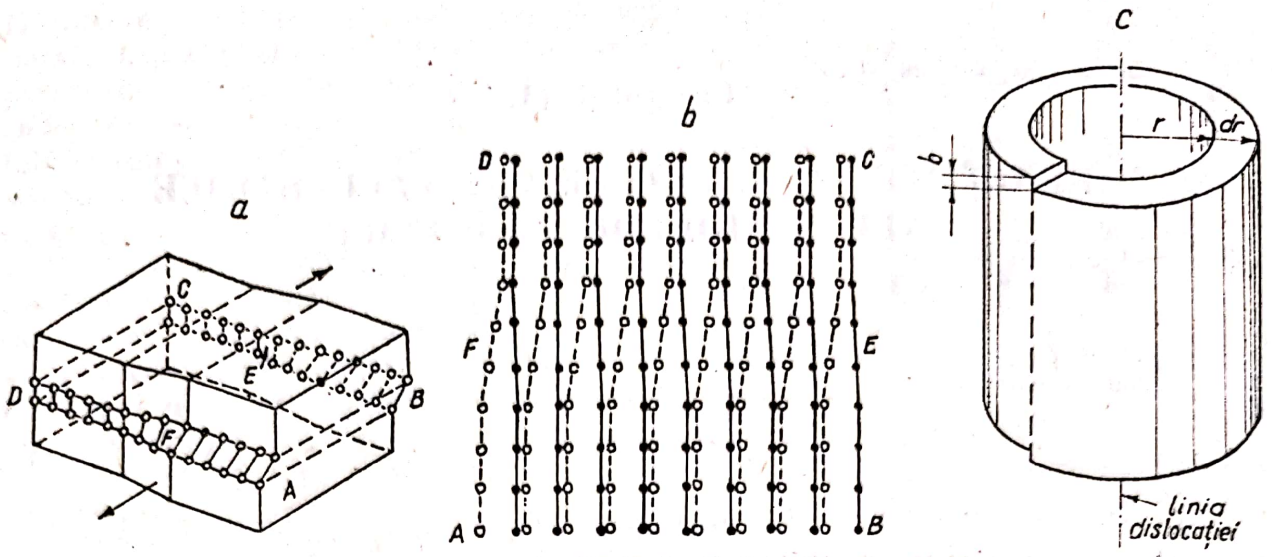


Fig. 1.58. Dislocație elicoidală. Cottrel, Taylor [1.1].

cristalului. Dislocația elicoidală rezultă dintr-o translație a unei părți limitate de cristal în raport cu partea care se învecinează pe o distanță atomică. O dislocație elicoidală transformă planele succesive de atomi în suprafața unei elice.

Densitatea dislocațiilor. Densitatea dislocațiilor este numărul liniilor de dislocație care intersectează o unitate de suprafață într-un cristal. Densitatea variază de la $10^2 - 10^3$ dislocații pe cm² în cele mai pure cristale de siliciu și germaniu pînă la $10^{11} - 10^{12}$ dislocații/cm² în cristale metalice puternic dislocate.

Configurațiile reale ale dislocațiilor în cristale răcite lent corespunde fie unui grup de frontiere de cristaliți de unghi mic* (fig. 1.59), fie unei rețele tridimensionale de dislocații aranjate în „celule".

Densitatea dislocațiilor crește foarte mult prin deformație plastică.

Măsurători ale densității dislocațiilor arată o creștere de cca 1000 ori a densității dislocațiilor în timpul deformării.

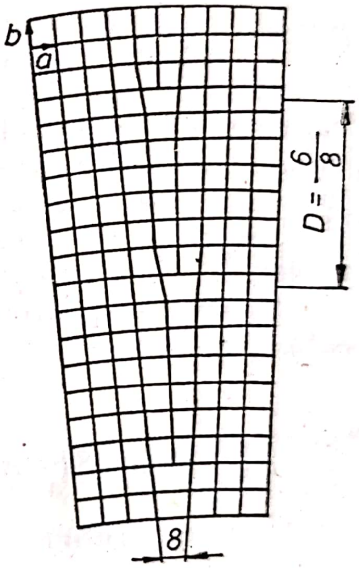


Fig. 1.59. Frontiere de dezorientare de unghi mic. Burgers [27].

* Limitele dintre grăunți cristalini sînt zone în care se face trecerea între diferitele orientări cristaline ale grăunților adiacenți; acestea pot fi de unghiuri mici (diferențe de orientare ale axelor cristalografice principale mai mici de 20°) și de unghiuri mari (diferențe de orientare mai mari de 20°).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

REACȚIILE ȘI SINTEZELE CRISTALOCHIMICE ALE SOLIDELOR SILICATICE

În chimia teoretică veche, formulele chimice ale solidelor silicatice erau prezentate dezvoltat, după modelul celor din chimia organică, de asemenea, au existat în trecut și oameni de știință care au încercat să le formuleze după modelul complecșilor împrumutați din teoria lui Werner. Aceste considerații pur „formaliste", care încercau să aducă o sistematizare în acest domeniu, s-au dovedit a fi inutile pentru studiul reacțiilor și sintezelor în cristalochimie. Chimia teoretică veche nu avea o bază reală, ci una pur convențională.

O bază viabilă și fructuoasă în studiul reacțiilor și sintezelor la solidele silicatice o dă cristalochimia. Structura cristalochimică constituie adevărata formulă chimică dezvoltată, reală, care înlocuiește toate formulele vechi practicate în trecut; ea formează baza teoretică a chimiei moderne pentru interpretarea mecanismelor de reacție ale tuturor fenomenelor chimice care au loc la solide în general. Pe baza acestor teorii, se poate merge cu pași siguri spre cercetarea reacțiilor și se poate ajunge la deducții logice privind sintezele solidelor silicatice.

2.1. *TRANSFORMĂRILE POLIMORFE*

2.1.1. POLITROPIA

Politropia este proprietatea unor compuși de a se prezenta în diverse modificații interne moleculare, menținîndu-și compoziția chimică și structura rețelei cristaline. În acest caz, are loc, la o anumită temperatură, o modificare internă a moleculei, uneori printr-o rotire a unor grupe de atomi sau radicali. Configurația rețelei se menține; aceste transformări sînt anumite *forme homeomere moleculare*. Politropia la compușii oxidici nu este încă suficient studiată.

2.1.2. POLIMORFIA

Polimorfia este proprietatea unor compuși de a se prezenta în diverse modificații ale structurii rețelei cristaline, stabile în anumite domenii de temperatură, menținîndu-și compoziția chimică. În acest caz compusul chimic se poate prezenta în mai multe forme cristaline, numite forme polimorfe. Transformarea polimorfă se face la o anumită temperatură. Din punct de vedere termodinamic,

Scanned with OKEN Scanner

la trecere de la forma structurală stabilă la temperatură joasă, la forma structurală stabilă la temperatură ridicată, se absoarbe căldură *(fenomen endoterm)* și, reciproc, la trecere de la forma stabilă la temperatura ridicată la cea de temperatură scăzută, are loc o degajare de căldură *(fenomen exoterm)*.

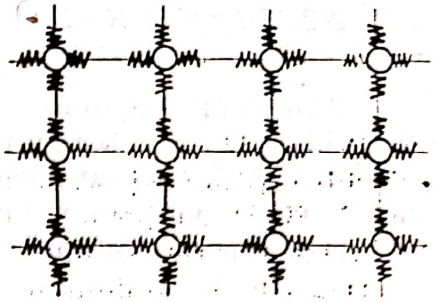


Fig. 2.1. Structura unui sistem reticular oscilatoriu

Modificarea polimorfă este un fenomen caracterizat prin „schimbarea de poziție" a ionilor sau atomilor în rețea care are loc la o anumită temperatură. Prin încălzire, ionii sau atomii capătă mai întîi o mișcare de vibrație, păstrînd poziția lor în structură. La început această agitație termică este slabă, fără ca ionii să părăsească poziția lor structurală. Deoarece ionii sînt legați prin forțe de atracție și respingere reciprocă, rețeaua pote fi considerată ca un sistem oscilatoriu. La încălzire, crescînd amplitudinea de oscilație a unor ioni, aceștia vor antrena din aproape în aproape ionii vecini, făcînd ca întregul edificiu al rețelei să devină un sistem oscilatoriu (fig. 2.1). Prin ridicarea temperaturii, vibrația ionilor se accentuează și, la o anumită temperatură, numită temperatură de transformare polimorfă, echilibrul cîmpului de forțe în rețea cedează, iar ionii părăsesc poziția structurală și caută o altă poziție de echilibru, compatibilă noii situații energetice. Prin schimbarea de poziție, ionii și atomii se rearanjează într-o nouă rețea, agitația termică dispare și apare starea solidă de repaus stabilă la temperatură ridicată. La temperatura de transformare a structurii inițiale în noua structură, există un moment intermediar între cele două stări, cînd agitația termică și mișcarea pentru schimbul de poziție este foarte activă; aceasta face să se admită un moment de „stare pseudogazoasă", prin care trece sistemul, ceea ce explică unele anomalii ale unor proprietăți fizice la temperatura de transformare.

Interpretarea cristalochimică a unei transformări polimorfe se va face pentru exemplul β-cuarț $\overset{570\ °C}{\rightleftharpoons}$ α-cuarț, la care se referă schemele structurale din fig. 1.41. În ambele structuri, grupele tetraedrice $[SiO_4]^{4-}$ sînt aceleași; ele se sprijină pe toate cele patru vîrfuri prin punți de oxigen. Poziția relativă a tetraedrelor s-a schimbat la trecerea β-cuarț în α-cuarț. La β-cuarț, unghiul între nodurile ocupate de Si—O—Si este 150°, iar la α-cuarț, 180°. La temperatura de transformare polimorfă, prin schimbarea de poziție, are loc o „destindere" în poziția tetraedrelor, așa cum s-ar destinde un resort β-Cuarțul este forma stabilă la temperatură joasă, compactitatea rețelei sale este maximă, ceea ce corespunde la greutatea specifică 2,63; prin schimbarea poziției, rețeaua se afînează și, la tridimit, greutatea specifică devine de 2,27. Odată cu transformarea polimorfă apar și alte fenomene fizice, ca de exemplu dilatarea bruscă la punctul de transformare; destinderea rețelei este însoțită de o dilatare liniară de cca 5,5%. Prin schimbarea rețelei, simetria se schimbă și formele polimorfe se deosebesc prin aceea că aparțin la sisteme cristaline deosebite; indicii și caracterele cristalografice sînt deosebite. Cazurile de polimorfie sînt foarte numeroase la solidele silicatice și oxidice.

Scanned with OKEN Scanner

2.2. *DESHIDRATAREA. METASTRUCTURILE*

Prin încălzirea unui cristal în structura căruia se găsesc ioni OH^-, aceştia sînt eliberaţi din reţea sub formă de apă, la o temperatură totdeauna superioară celei de 100°C; reţeaua cedează ceea ce impropriu se numeşte „apă de cristalizare", iar reacţia se numeşte desoxilare.

Desoxilarea caolinului:

$$\underset{\text{caolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} \cdot 2H_2O \xrightarrow{450°C} \underset{\text{metacaolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 2H_2O$$

Desoxilarea steatitului:

$$\underset{\text{steatit}}{3MgO \cdot 4SiO_2} \cdot H_2O \xrightarrow{600°C} \underset{\text{metasteatit}}{3MgO \cdot 4SiO_2} + H_2O$$

Reacţiile de deshidratare au loc cu absorbţie de căldură *(endoterme)*. Prin ieşirea ionilor de la unele din nodurile reţelei, echilibrul structurii se distruge. Prin aceasta se înţelege că atît cîmpul de forţe cît şi regula valenţelor, strict respectate la structurile în echilibru, nu mai sînt respectate. Ionii rămaşi au tendinţa de a se rearanja pentru a-şi găsi o altă poziţie de echilibru. Datorită temperaturii relativ mici, posibilitatea de agitaţie şi schimbare de poziţie sînt încă reduse, în aşa fel încît o bună parte din ioni rămîn pe locurile lor. La început, s-a considerat că produsul de deshidratare este amorf, adică lipsit de structură; studii roentgenografice au arătat însă că, în multe cazuri, în reţeaua deshidratată o bună parte din ioni rămîn pe poziţiile lor iniţiale. O astfel de reţea parţial distrusă, în care scheletul reţelei iniţiale încă se mai păstrează, se numeşte o metastructură şi reprezintă o stare metastabilă. Reacţia de deshidratare este ireversibilă; prin hidratare, ionii care s-au deplasat din poziţiile lor nu mai pot reveni la poziţiile iniţiale pentru a reconstitui reţeaua. O proprietate a metastructurilor, foarte importantă pentru tehnică, este reactivitatea lor mare.

Ca exemplu se poate cita solubilitatea în acizi: caolinitul este complet insolubil, pe cînd Al_2O_3 din metacaolinit este complet solubil în acizi. Solubilitatea MgO din steatit este mică, pe cînd solubilitatea în acizi a MgO din metasteatit este completă; tot aşa, caolinitul nu reacţionează la temperatura joasă cu $Ca(OH)_2$ pe cînd SiO_2 din metacaolinit reacţionează cu $Ca(OH)_2$, reacţie care se întîlneşte la adaosurile hidraulice pentru lianţi.

Prin încălzire la temperaturi mai înalte, creşte agitaţia termică a ionilor metastructurii, aceştia căpătînd astfel posibilitatea de a schimba poziţia şi de a se aşeza formînd o nouă reţea; de data aceasta este vorba de o reţea anhidră stabilă, în care regula valenţelor este satisfăcută. Reacţia şi formarea noii reţele este de obicei exotermă.

$$\underset{\text{metacaolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} \xrightarrow{900°C} \underset{\text{spinel alumino-silicic}}{2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2} + SiO_2$$

$$\underset{\text{metasteatit}}{3MgO \cdot 4SiO_2} \xrightarrow{800°C} \underset{\text{clinoensteatit}}{MgO \cdot SiO_2} + SiO_2$$

Din punct de vedere cristalochimic, structura noului compus anhidru, de exemplu a spinelului alumino-silicic, este foarte diferită de a caolinitului, arătată în fig. 1.37, şi de aceea, trecerea de la caolinit la spinel alumino-silicic se face

Scanned with OKEN Scanner

cu greu și necesită temperatură ridicată, justificînd starea intermediară a metastructurii.

În unele cazuri, deshidratarea se face în trepte, existînd mai multe trepte de hidratare, de exemplu, la ghips:

$$\underset{\text{sulfat de calciu dihidrat}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \rightarrow \underset{\text{sulfat de calciu semihidrat}}{CaSO_4 \cdot 1/2H_2O} \rightarrow \underset{\text{sulfat de calciu anhidru}}{CaSO_4}$$

2.3. *REACȚIILE DE HIDRATARE ALE SOLIDELOR SILICATICE*

Reacțiile de hidratare care au loc sînt de două feluri:

Hidratarea la temperatura ordinară — întîlnită la procesele de pseudomorfoză a rocilor eruptive, sub acțiunea intemperiilor și apelor, la temperaturi joase și în timp foarte îndelungat. Timpul îndelungat în care se desfășoară aceste reacții constituie o piedică în urmărirea analitică a reacțiilor în diferitele lor faze și a parametrilor care determină aceste reacții.

Hidratarea la temperatură și presiune ridicată face parte din reacțiile hidrotermale întîlnite atît în fenomenele postvulcanice, cît și în procesele tehnologice la silicații tehnici. Aceste reacții se pot studia experimental în laborator în autoclave. Sintezele hidrotermale studiate sînt foarte numeroase.

Dintre reacțiile de hidratare la termperatura ordinară examinate sub aspectul cristalochimic, se vor exemplifica acelea care sînt în legătură cu structurile indicate anterior.

2.3.1. REACȚII CRISTALOCHIMICE LA CAOLINIZAREA FELDSPAȚILOR

În natură, rocile cu conținut feldspatic se caolinizează, sub acțiunea apelor carbonatate, trecînd, într-o primă etapă, în mică și apoi în caolin, conform reacțiilor.:

$$\underset{\text{feldspat}}{3(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2)} - K_2O - 12SiO_2 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{mică}}{K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O} \quad (1)$$

$$\underset{\text{mică}}{K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O} - K_2O + 4H_2O \rightarrow 3(\underset{\text{caolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}) \quad (2)$$

În ceea ce privește mecanismul acestor reacții, se fac următoarele ipoteze:

Ipoteza hidrolizei totale: toți ionii care alcătuiesc rețeaua feldspatului trec în soluție apoasă. Ioinii ajunși în soluție reacționează la temperatură joasă și formează compusul nou, hidrosilicatul, care, în cazul acesta, este caolinitul. Prin aceasta pe suprafața cristalului, care se hidrolizează, se formează o peliculă, a cărui compoziție este mai săracă în ionii hidrolizați. Ionii de K^+ din zonele profunde trebuie să difuzeze prin acestă peliculă; viteza de difuziune este de ordinul 10^{-14} cm/zi. Fenomenul de hidroliză este influențat de pH-ul soluției. Astfel, experimental s-a arătat că compoziția peliculei formată are raportul $SiO_2 : Al_2O_3$ corespunzător feldspatului, dacă soluția are pH = 7; atît

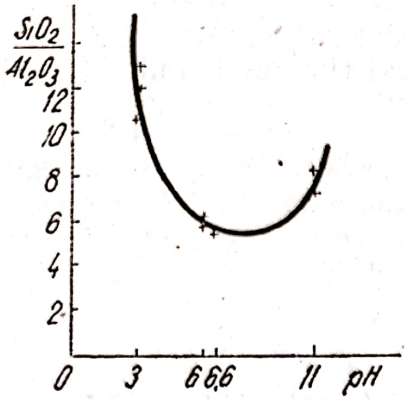


Fig. 2.2. Compoziția peliculei la feldspații hidratați, în funcție de pH. Correns. [28]

soluțiile acide cît și cele alcaline schimbă mai energic compoziția peliculei decît soluțiile neutre (fig. 2.2) [28].

În această ipoteză, reacția de hidroliză și reacția formării noilor compuși hidrosilicați se petrec complet diferit.

Ipoteza reacțiilor topochimice prespune două fenomene care au loc simultan: primul fenomen este hidroliza topochimică a ionilor cu cea mai labilă așezare în rețea. Hidroliza este o reacție topochimică, adică este mai activă pentru acei ioni care au o așezare mai labilă în rețea și, după cum sa arătat, (fig. 1.42) ionii de K^+ cu rază mare formează planele de cea mai slabă rezistență în structura feldspatului și, de aceea, ei vor fi scoși prin hidroliză cei dintîi din rețea. În cazul feldspatului, ionii alcalini sau alcalino-pămîntoși părăsesc rețeaua, migrînd prin hidroliză în apă. Al doilea fenomen este adiția topochimică a (OH) în rețea, care se face în locul ionilor care au părăsit rețeaua, în mod simultan. În această situație, configurația rețelei inițiale suferă o regrupare, născîndu-se silicatul hidratat. Această ipoteză este cu atît mai valabilă cu cît structurile, inițială și cea finală, au un habitus (configurație) foarte apropiat.

Astfel, reacția (1) se va urmări din schemele structurale ale feldspatului (fig. 1.42) și micei (fig. 1.32); cele două structuri sînt destul de deosebite și pseudomorfoza este mai greu de realizat. În schimb, la reacția (2), comparînd schemele structurale la mică (fig. 1.32), montmorillonit (fig. 1.33) și caolinit (fig. 1.37), se vede că, prin eliminarea ionului de K^+ din structura micei, pachetele duble de straturi ale montmorillonitului sînt aproape identice cu cele ale micei. Prin ieșirea ionilor de K^+ din rețeaua micei, pachetele de straturi rămîn nelegate. În ceea ce privește caolinitul, acesta reprezintă o treaptă de hidratare mai înaintată decît a montmorillonitului; prin pătrunderea unei mari cantități de grupe OH^- în rețeaua montmorillonitului, pachetele duble de straturi se desfac; straturile de tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$ la caolinit sînt separate printr-un strat continuu de OH^-. Haloizitul este o treaptă de hidratare și mai înaintată decît caolinitul, după cum se vede din schema structurală.

Ipoteza coloidală. Dacă procesul de hidratare a unei rețele este foarte înaintat, materia rămîne în stare amorfă, coloidală, constituind geluri de silice, geluri de alumină etc. Trecerea în stare coloidală este în acest caz rezultatul unor reacții de pseudomorfoză foarte active. Gelurile de silice și de alumină au sarcini electrice contrare, ceea ce le face să precipite (coagularea). În anumite condiții de concentrație, precipitatul corespunde, din punctul de vedere al compoziției chimice, raportului molar $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 : 2H_2O$. Acest precipitat sub formă de gel poartă numele de procaolinit și, spre deosebire de caolinit, nu are o structură reticulară cristalină; aranjarea materiei în rețea de caolinit s-a dovedit a nu fi posibilă chiar după trecerea de zeci de ani. De aceea, ipoteza coloidală a caolinizării rocilor feldspatice nu apare complet confirmată.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.2. REACȚIILE CRISTALOCHIMICE LA PSEUDOMORFOZA SILICAȚILOR DE MAGNEZIU

În natură rocile eruptive magneziene anhidre cu conținut de piroxeni (metasilicați) de tipul diopsidului, clinoenstatitului etc., sau cu conținut de olivine (ortosilicați), de tipul forsteritului, faialitului etc., suferă pseudomorfoze foarte active, rezultînd: talcul, serpentinul, azbestul, crisotilul, hornblenda etc.

Pe baza structurilor studiate anterior se va căuta să se urmărească aspectul cristalochimic al acestor reacții.

Diopsidul este un silicat anhidru, care prin acțiunea termală a apelor carbonatate cu $MgCO_3$, trece în tremolit după ecuația de hidratare:

$$\underset{\text{diopsid}}{4(CaMgSi_2O_6)} - 2CaO + Mg(OH)_2 \rightarrow \underset{\text{tremolit}}{Ca_2Mg_5[(Si_8O_{22})/(OH)_2]} \qquad (3)$$

Tremolitul, printr-o acțiune de hidratare și mai energică, trece în crisotil după ecuația:

$$2\{\underset{\text{tremolit}}{Ca_2Mg_5[(Si_8O_{22})/(OH)_2]}\} - 4CaO + 4MgO + 10Mg(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 4\{\underset{\text{crisotil}}{Mg_6[(Si_4O_{11})/(OH)_6]H_2O}\} \qquad (4)$$

Reacția (3) arată o migrare parțială a CaO, care părăsește rețeaua diopsidului și o adiție de $Mg(OH)_2$ în rețea, ceea ce duce la formarea unei noi structuri, cea a tremolitului, al cărui habitus este apropiat de cel al diopsidului. Reacția (4) arată o migrare completă a CaO din rețea și o hidratare mult mai energică prin adiția de $Mg(OH)_2$ și H_2O în rețeaua nou formată. În felul acesta se ajunge la sinteza unui alt hidrosilicat, crisotil, care derivă din tremolit. Urmărind aceste reacții și sinteze sub aspectul cristalochimic, se pot deduce mecanismul de reacție și transformările fizice intime în regruparea elementelor structurale, pentru ca, plecînd de la un anumit silicat, să se ajungă la altul.

Din examinarea schemelor structurilor diopsidului și tremolitului (fig. 1.25 și 1.28) se deduce reacția (3) și anume: Reacția de migrare a unor anumiți ioni din rețea este topochimică. Sub acțiunea apelor carbonatate, ionii de Ca^{2+}, cu raza ionică mare, care incomodează cel mai mult rețeaua, constituie punctele cele mai vulnerabile; o dată cu ieșirea lor, se rup și se fragmentează lanțurile lungi de tetraedre de $[SiO_4]^{4-}$. Ruperea rețelei se face tocmai în punctele ocupate de ionii de Ca^{2+}, care migrează din rețea.

Concomitent cu migrarea ionilor din rețeaua diopsidului are loc o acțiune de hidratare, într-o fază incipientă, prin intrarea în rețea a unei mici cantități de OH^-. La tremolit ruperea lanțurilor este limitată; șirurile de tetraedre $[SiO_4]^{4-}$, deși rupte, se mențin totuși în pachete de două cîte două în șiruri paralele legate prin ioni de Mg^{2+}, întocmai ca și la diopsidul inițial.

Din examinarea schemelor structurilor tremolitului și crisotilului (fig. 1.28 și 1.29) se poate urmări mecanismul reacției (4):

La crisotil, acțiunea de hidratare a ajuns la un grad foarte înaintat. Toți ionii Ca^{2+} au părăsit rețeaua. O cantitate imensă de OH^- a invadat rețeaua. Lanțurile fragmentate ale tetraedrelor, care mai erau încă legate, în pachete de două cîte două în șiruri paralele, sînt acum separate prin vîrfurile octaedrelor

Scanned with OKEN Scanner

la care sînt aşezaţi OH^- şi care nu mai oferă punţi de legătură la vîrfuri rămînînd foarte puţine puncte de legătură între şiruri. Această reţea prezintă un clivaj mult mai pronunţat, ceea ce explică însuşirea crisotilului de defibrare ca scamă de azbest.

În aceste exemple s-au urmărit fenomenele care au loc cînd se pleacă de la un silicat anhidru şi prin hidratare la diferite trepte se ajunge la silicaţi hidrataţi. Cristalochimia explică nu numai geochimia metamorfismului silicaţilor magnezieni în natură şi formarea azbestului natural, dar dă indicaţii pentru sinteza unor silicaţi industriali, ca sinteza azbestului, material atît de util în tehnică.

2.3.3. SINTEZE HIDROTERMALE

Reacţiile de hidratare la temperatură şi presiune ridicată (hidrotermale) au o deosebită importanţă atît pentru geochimia silicaţilor naturali, cît şi pentru tehnică. Un bogat material experimental de sinteză de laborator stă la dispoziţie, din care nu se vor aborda decît cîteva cazuri în legătură cu problemele tratate mai sus. La aceste sinteze, presiunea, temperatura, concentraţia, pH-ul soluţiei, prezenţa anumitor electroliţi în soluţie etc., sînt, de obicei, parametri care determină reacţia.

Sintezele hidrotermale ale argilelor au fost obţinute pe mai multe căi:

Sinteza argilelor din SiO_2 şi Al_2O_3 amorfi. Amestecul în proporţii molare 2 : 1 se tratează sub presiune, cu vapori saturaţi la 400°C; limita inferioară de temperatură este 217°C şi poate fi şi mai joasă, dacă timpul de reacţie este mai îndelungat. Se obţine caolinit cristalin ale cărui constante cristalografice sînt identice cu cele ale caolinitului natural.

Sinteza argilelor din mică. Tratarea hidrotermală a micelor, în condiţii de temperatură destul de joasă, duce la formarea caolinitului.

Sinteza argilelor din feldspat. Prin tratarea hidrotermală a feldspatului în soluţie neutră sau slab acidă ($pH \leq 7$), în prezenţa CO_2, sub presiune, cu vapori saturaţi la 200—400°C, se ajunge la caolinit. Dacă soluţia este slab bazică ($pH > 7$) se sintetizează montmorillonitul; dacă soluţia este mai puternic bazică, se ajunge la silicaţi cu structură complexă de tipul zeoliţilor (natrolit-analcim). La aceste sinteze, prezenţa anumitor electroliţi în soluţie este un factor determinant pentru mersul reacţiei.

Sinteza hidrotermală a micei a fost realizată pe următoarele căi:

Sinteza micei din SiO_2 şi Al_2O_3 amorfi. Se pleacă de la gelurile de SiO_2 şi Al_2O_3, pe care s-a adsorbit o cantitate de K^+ în proporţie molară echivalentă. Se tratează sub presiune, cu vapori de apă la 200—300°C. În natură, varietatea micei cunoscută ca sericit, care însoţeşte cuarţul hidrotermal, gresiile, şisturile argiloase, s-a format pe această cale.

Sinteza micei din feldspat. Se tratează hidrotermal la 350°C cu vapori saturaţi, în prezenţa CO_2; reacţia trebuie condusă în aşa fel ca hidratarea să nu fie atît de avansată, încît să se ajungă la caolinit.

Sinteza hidrosilicaţilor de magneziu. Talcul, serpentinul, azbestul sînt hidrosilicaţi de magneziu, a căror sinteză s-a realizat experimental pe mai multe căi şi anume:

Sinteza talcului şi crisotilului (azbest) din metasilicaţi anhidri. Se pleacă de la dolomit şi nisip de cuarţ, care, prin ardere

Scanned with OKEN Scanner

la temperaturi ridicate, dau diopsid ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$). Prin tratarea hidrotermală a diopsidului în autoclave, la temperaturi mai mari de 325°C și presiune peste 120 at, se obține mai întîi steatit (talc), iar printr-o hidratare mai îndelungată, se obține crisotil (azbest).

Sinteza talcului și a crisotilului (azbest) din ortosilicați anhidri. Experimental, sinteza hidrosilicaților de magneziu s-a realizat tratînd olivinele hidrotermal în soluții acide (pH = 6,2); la temperaturi joase se obține sinteza talcului și serpentinei:

$$\underset{\text{olivin}}{3(2MgO \cdot SiO_2)} + SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{serpentin}}{2(3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)}$$

Reacția este reversibilă, fiind funcție de temperatură și presiune.

Crisotil (azbest) din silicați solubili: reactivitatea silicaților solubili sau a gelului de silice este mult mai mare; astfel, se tratează hidrotermal silicat de sodiu solubil cu $MgCO_3$, în autoclavă la 400°C și 230 at, sau se tratează gel de SiO_2 cu săruri de magneziu la 300°C și 200 at; în ambele cazuri se obține un azbest crisotilic cu fibre lungi și bine dezvoltate.

Mecanismul acestor reacții a fost discutat mai înainte și rămîne valabil și în cazul de față, cu deosebirea că, hidrotermal, prin ridicarea temperaturii, reacțiile sînt mult ușurate; de asemenea și regruparea elementelor structurale la formarea noului compus este ușurată.

2.3.4. DESHIDRATAREA HIDROTERMALĂ

În anumite condiții de tratament și sub influența unui agent chimic de deshidratare se poate trece hidrotermal de la un hidrosilicat la un silicat anhidru. Din acest tip de sinteze fac parte:

Reacția: montmorillonit → feldspat, s-a realizat prin tratare hidrotermală la 300°C în soluție de $KHCO_3$

$$\underset{\text{montmorillonit}}{Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O} + 2KHCO_3 = \underset{\text{feldspat}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Reacția: mică → kaliofilit are loc prin tratarea hidrotermală a micei cu hidroxid de potasiu la temperatura de 200°C

$$\underset{\text{mică}}{K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O} + 4KOH = \underset{\text{kaliofilit}}{3(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)} + 4H_2O$$

Rezultă, că unele roci, care sînt considerate de natură eruptivă, de exemplu feldspatul sau chiar granitul (în a cărui componență intră feldspatul alături de mică), ar putea avea o origine complexă pneumatilitică din roci sedimentare.

2.4. *REACȚII ZEOLITICE*

Zeoliții, sînt hidrosilicați complecși formați în natură pe cale hidrotermală ca roci de origine postmagmatică. Astfel, prin sinteze s-a stabilit succesiunea feldspat → analcim → heulandit.

Scanned with OKEN Scanner

Ceea ce caracterizează acești silicați este reactivitatea lor ridicată. Pentru interpretarea mecanismului reacției de pseudomorfoză se vor urmări schemele structurale ale feldspatului (fig. 1.42) și cea a unui zeolit (fig. 1.43, 1.44). Din punct de vedere morfologic, există asemănare între structurile feldspatului din ($M^{I}_{2}O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) și cea a heulanditului ($M''O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$); de asemenea între leucit și analcim.

Din punct de vedere cristalochimic, reacția este o hidratare însoțită de un schimb izomorf $M^{+}_{2} \rightarrow M^{2+}$; adesea se întîlnesc substituiri izomorfe după regula sumei valențelor și anume echivalenți $[Ca^{2+} + Al^{3+}] \rightarrow [Na^{+} + Si^{4+}]$.

2.4.1. PROPRIETĂȚI GENERALE

În structura unui zeolit apa este molecular așezată în scheletul structural alcătuit din ionii aluminosilicatului respectiv. Deshidratarea unui zeolit se face după o curbă continuă, odată cu ridicarea temperaturii; fenomenul este reversibil și prin rehidratare adiționează din nou apă. Această caracteristică diferențiază un zeolit de ceilalți hidrosilicați cristalini, unde apa este legată în structură în grupe. OH^{-}. La zeoliți, proprietățile fizice și în special cele optice se modifică odată cu pierderea apei, deși configurația rețelei cristaline se păstrează chiar la deshidratarea completă. Interesant este cazul heulanditului, care, prin încălzire, pierde treptat apa și concomitent rețeaua se deformează structural, în sensul unei rotiri a planelor axelor optice, manifestată prin modificarea mărimii unghiurilor axelor optice. Rotirea planelor are loc printr-un salt brusc la 190 °C, care corespunde heulanditului cu 3 mol H_2O. Deformația rețelei nu se face instantaneu, ci după un timp foarte lung, uneori pentru ca efectul să aibă loc fiind necesare 2—3 luni. Deformația lentă a rețelei este reversibilă numai dacă, o dată cu scăderea temperaturii, are loc și rehidratarea rețelei (fig. 2.3). [27, 30]. Studii roentgenografice au precizat deosebirile structurale și au confirmat faptul că trecerea heulanditului cu $6H_2O$ în metaheulandit cu $3H_2O$ este o pseudomorfoză topochimică. Uneori reversibilitatea deformației rețelei dispare dacă cristalul este complet deshidratat. Analiza termică arată un slab efect endotermic la 200 și 325 °C, adică la heulanditul cu $3H_2O$ și $2H_2O$.

Fenomenul reversibil de deshidratare și hidratare la zeoliți duce la concluzia că zeoliții nu sînt hidrosilicați propriu-ziși, întrucît apa nu se găsește încorporată ca ioni OH^{-} la nodurile structurale, caz în care prin deshidratare se ajunge la o metastructură lipsită de capacitatea de a se rehidrata (fenomen ireversibil). Structura cavernoasă sau cu canale a zeoliților permite ca moleculele de apă să se îmbibe ca într-un burete. În acest caz, zeolitul este un sistem eterogen asemănător unei „soluții solide de reticulare": aluminosilicatul constituie o rețea de sine stătătoare, în interiorul căreia a pătruns o altă rețea de molecule de apă, orientate în felul arătat

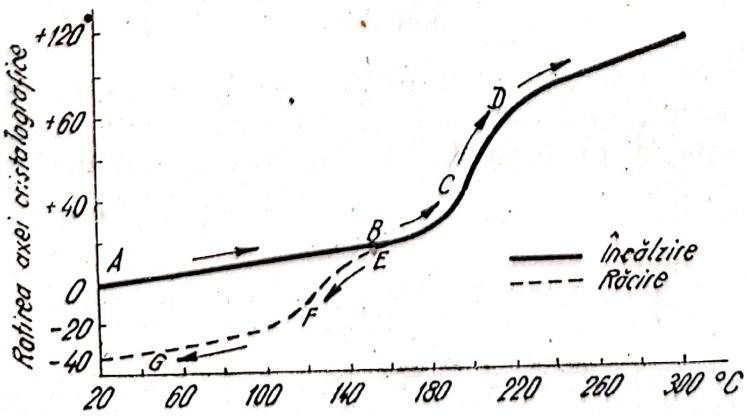


Fig. 2.3. Rotirea planelor axelor optice la heulanit între 20° și 300 °C. Slawson [29], Gauber [30]

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 1.40). Cele două rețele se întrepătrund topochimic păstrînd regula de simetrie; aceasta amintește de natura cristalelor mixte care, din punct de vedere chimic, sînt alcătuite din doi compuși, totuși structural prin întrepătruderea lor, ca și la zeoliți, constituie o așezare reticulară unitară. La zeoliți, soluția solidă reticulară poate ceda ușor apa.

2.4.2. REACȚIILE CRISTALOCHIMICE ȘI TOPOCHIMICE LA ZEOLIȚI

Deshidratarea este o reacție reversibilă; efectul endotermic arată că pe pereții rețelei moleculele de apă sînt așezate în anumite poziții și că legarea apei este astfel realizată încît la deshidratare este nevoie de o cantitate de căldură. Cedarea apei se face continuu pe măsura ridicării temperaturii.

Din punct de vedere cristalochimic cedarea apei se face topochimic, adică la început este eliberată apa din anumite poziții de pe pereții canalelor a căror legătură este mai slabă, iar configurația rețelei se păstrează. Prin pierderea parțială sau totală a apei se obține un metazeolit, care păstrează structura inițială în ceea ce privește scheletul, chiar dacă au intervenit uneori deformații lente ale scheletului rețelei. Pentru explicarea acestor reacții se ține seama de faptul că în structura zeolitului ionii alcalini, alcalino-pămîntoși, moleculele de apă etc, sînt așezați în canale, ordonați după reguli cristalochimice. Din rețea pot pleca acei ioni sau molecule care în anumite poziții au legături mai slabe; s-a arătat că pereții canalelor și cavernelor dispun de cîmpuri de valențe reziduale (fig. 1.43) a căror mărime și intensitate variază în diferitele poziții ale pereților. Odată cu deplasarea unor ioni și molecule, însuși scheletul poate prezenta unele deformații lente: astfel este cazul semnalat la heulandit, unde, la deshidratare la 210°C, parametrul poliedrului elementar al rețelei se micșorează de la 17,8 Å la 17,1 Å, iar la deshidratarea completă ajunge la 16 Å, păstrîndu-și habitusul inițial; dacă încălzirea decurge prea violent, scheletul rețelei se poate rupe complet.

2.4.3. ADSORBȚIA LICHIDELOR ȘI GAZELOR ÎN ZEOLIȚI

În zeoliți se poate fixa structural nu numai apa, dar și unele lichide și gaze ca: alcooli, benzen, sulfură de carbon, NH_3, CO_2, H_2, H_2S, $SiCl_2$, J_2, Br_2 etc. Zeoliții deshidratați (metazeoliți), prin valențele reziduale în proporție mai mare, fixează cantități sporite de lichide și gaze; la gaze, fixarea ajunge la echilibru în cîteva minute. Gazele sînt cedate după curbe asemănătoare cu cele ale deshidratării; cedarea se face de obicei la temperaturi mai scăzute decît în cazul apei. Cîmpul de valențe reziduale face ca gazele fixate să fie puternic comprimate: astfel densitatea hidrogenului fixat în zeolit este dublă față de densitatea hidrogenului lichid la punctul de fierbere, ceea ce arată că forțele de fixare sînt mai mari decît cele moleculare ale gazului lichefiat. La cedarea gazelor în vid se remarcă un fenomen endotermic analog cu cel de la deshidratare; dezvoltarea de căldură la adsorbția gazelor este destul de mare. Cantitatea de gaze adsorbite C pe unitate de greutate de zeolit este dată de relația $\log C = a\sqrt{H_v} - b$ (unde a, b sînt constante, H_v este căldura de vaporizare). În general, nu sînt adsorbite gaze cu greutate moleculară peste 50, întrucît moleculele mari nu pot intra în canalele zeolitului. De asemenea, nu sînt adsorbiți alcooli a căror catenă este

Scanned with OKEN Scanner

mai lungă de 6—6,5 Å, condiționat fiind de valențele libere din canale care se succed la intervale de 6,6 Å. Astfel, se explică adsorbția selectivă a unor zeoliți pentru alcool etilic, metilic, acid formic etc. și lipsa de adsorbție pentru acetonă, eter, benzen etc. Aceste însușiri fac ca zeoliții să aibe întrebuințări importante în industrie, ca „site moleculare".

2.4.4. DESCOMPUNEREA CRISTALOCHIMICĂ — ACTIVAREA ZEOLIȚILOR

Prin tratarea zeoliților cu soluții acide diluate, se solubilizează treptat elementele bazice din rețea; rețeaua se îmbogățește succesiv în SiO_2, păstrîndu-și habitusul structurii inițiale. Pe măsură ce reacția de solubilizare înaintează, scheletul rețelei se rupe și se transformă într-o masă de gel de silice. Dacă reacția de solubilizare nu este înaintată, atunci zeolitul cu scheletul păstrat are valențe reziduale sporite, ceea ce îi conferă proprietăți adsorbante mai bune; aceasta constituie procesul tehnic de activare a zeoliților. Suprafața specifică a golurilor rețelei crește considerabil (pînă la 1.000.0000 m^2/mol), ceea ce face ca adsorbția coloranților și hidrocarburilor să fie foarte activă. Cercetările roentgenografice arată stadiul de descompunere topochimică a rețelei.

2.4.5. REACȚIILE DE SCHIMB DE BAZE ÎNTRE ZEOLIȚI ȘI SOLUȚIILE DE ELECTROLIȚI

Reacția este o substituire a unor ioni din rețea prin alți ioni din soluția de electroliți, după schema:

$$(Z)Na_2 + Ca^{2+} \rightleftharpoons (Z)Ca + 2Na^{+}.$$

Reacția este reversibilă funcție de concentrația ionilor.

S-au stabilit următoarele reguli care sînt respectate la reacțiile de schimb de baze:

Substituirea se face în proporții echivalente: astfel pentru 2 ioni Na^+ care părăsesc rețeaua, intră 1 ion Ca^{2+} din soluție.

Reacția de schimb este ionică și se supune legii acțiunii maselor fiind condiționată de natura morfologică a structurii zeoliților cu canale deschise și de intensitatea cîmpului de valențe reziduale în pereții canalelor.

Reacția este condiționată de existența în structură a tetraedrelor $(AlO_4)^{5-}$ dispunînd de valențe reziduale care pot fi satisfăcute prin schimbul ionic. Silicații în a căror structură apar grupe de coordinare $[AlO_6]^{9-}$ nu sînt zeoliți.

Reacțiile zeolitice pot fi privite ca un caz particular de substituție izomorfă, încadrîndu-se în regulile postulatelor de izomorfie.

2.5. *TEORII STRUCTURALE CRISTALOCHIMICE PRIVIND PROPRIETĂȚILE ARGILELOR*

Se vor descrie proprietățile tehnice mai importante ale argilelor, bazate pe considerațiile de structură:

Scanned with OKEN Scanner

2.5.1. MACROANIONUL ARGILOS ŞI ADSORBŢIA CATIONILOR

Prin caracterul structurii sale, cristalul de caolinit clivează lamelar în plăcuţe a căror grosime este numai de cîţiva microni. O particulă de argilă reprezintă o frîntură de reţea, aşa cum se arată în fig. 2.4 [31]. La vîrfuri, muchii şi pe suprafeţele particulei rupte, rămîn numeroşi anioni cu valenţe nesatisfăcute, ceea ce dă particulei un potenţial electric negativ ; particula în acest caz poate fi asimilată ca un *„macroanion"*. Sarcinile electrice ale particulelor de argilă care stau în suspensie în apă se pot pune în evidenţă prin trecerea unui curent electric, sub influenţa căruia particulele de argilă migrează la anod. Este fenomenul de electroforeză, care îşi găseşte aplicaţii în tehnică pentru separarea caolinului de ganga mineralelor însoţitoare.

Dacă particulele de argilă stau în contact cu apa încărcată cu electroliţi, are loc adsorbţia de cationi pe suprafaţa macroanionului argilos. Cationii electrolitului sînt adsorbiţi formînd un „n o r i o n i c". Cationii adsorbiţi în acest strat difuzional manifestînd tendinţa de hidratare, ceea ce face să atragă molecule de apă, alcătuiesc cel de al „d o i l e a s t r a t d i f u z i o n a l", constituind o peliculă de apă care îmbracă particula de argilă. Prin calcule s-a ajuns să se stabilească că grosimea maximă a peliculei apoase este de ordinul 3×10^{-5} cm. Moleculele de apă în acest strat sînt reţinute cu o forţă foarte mare, efortul de compresiune poate ajunge la mii de atmosfere ; din această cauză apa în peliculă este foarte vîscoasă.

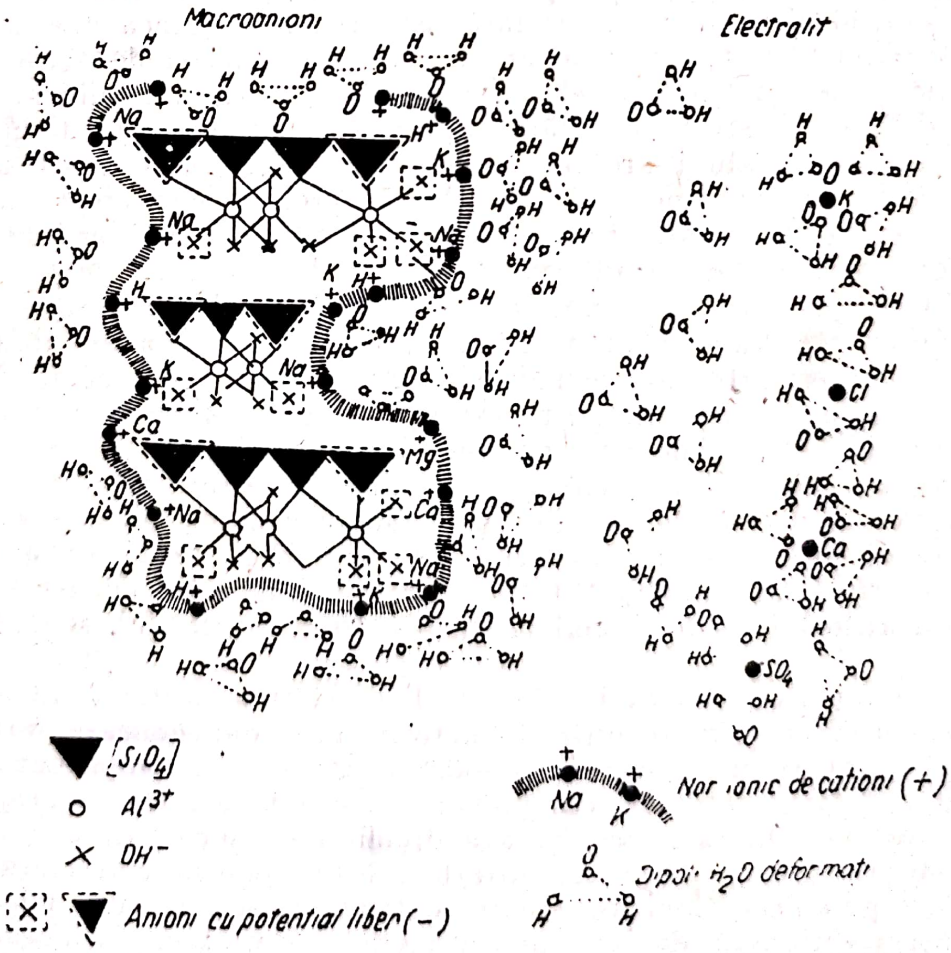


Fig. 2.4. Schema macroanionului argilos. Endell, Hoffmann [31]

Particula de argilă prin sarcinile electrice negative contează ca un macroanion și fixează prin adsorbție cationii K^+, Na^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc; nu adsoarbe anionii ca Cl^-, SO_4^{2-} etc. Nu toate argilele au aceeași capacitate de adsorbție; se știe că, argilele montmorillonitice (bentonite) sînt mai reactive decît cele caolinitice. Adsorbția ionilor este selectivă. Astfel, capacitatea de adsorbție a ionilor alcalini este $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$, iar a celor alcalino-pămîntoși $Be^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$; adsorbția selectivă la argile este exprimată prin seria $Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+$. De aici rezultă fenomenul de schimb de ioni între macroanionul argilos și ionii din apă. Schimbul de ioni se face după legea acțiunii maselor; de asemenea, ionii cu capacitate de adsorbție mare înlocuiesc pe cei cu capacitate mai mică.

Pe macroanionul argilos se pot găsi simultan mai multe feluri de ioni, care constituie „complexul adsorbit". Pentru a avea o imagine asupra capacității unei argile de a fixa ioni, se determină complexul adsorbit. Astfel, prin electrodializa unei suspensii de argilă, se îndepărtează total ionii de K^+, Na^+, Ca^{2+} etc, fixați pe argilă, care sînt înlocuiți cu ioni H^+; se titrează apoi cu NH_4OH determinîndu-se cantitatea de ioni NH_4^+ (în miliechivalenți la 100 g argilă) ce se fixează pe aceasta.

2.5.2. PLASTICITATEA

În opoziție cu elasticitatea, plasticitatea este proprietatea unui corp de a prezenta deformații permanente și fără fisurări sub acțiunea unei solicitări exterioare. Plasticitatea pastelor de argilă este determinată de alunecarea particulelor solide unele față de altele fără apariția fisurilor. Modificarea ușoară a formei și deplasarea straturilor fără rupturi este posibilă numai în cazul unei rezistențe reduse la alunecare între particulele solide, care păstrează totuși o suficientă forță de coeziune între ele. Aceste premise sînt create de peliculele vîscoase de apă comprimată, care se găsesc concomitent în sfera de influență a mai multor particule de argilă vecine.

Influența complexului adsorbit. Plasticitatea pastelor de argilă este o consecință a proprietății particulelor solide de a se îmbrăca cu pelicule apoase comprimate, foarte subțiri, după mecanismul arătat. Dezvoltarea peliculelor apoase este în funcție, pe de o parte de mărimea și compoziția complexului adsorbit, iar, pe de alta, de concentrația cationilor în apă. O mare importanță pentru dimensiunile complexului adsorbit o are structura cristalochimică a argilei, mărimea particulelor și caracterul suprafeței acestora. Plasticitatea crește cu cît complexul adsorbit este mai mare, așa cum arată rezultatele măsurătorilor din tabelul 2.1. Se vede că o dată cu mărirea dimensiunii complexului adsorbit și în special aceea a cationilor alcalini, se mărește plasticitatea.

Influența electroliților. Plasticitatea pastelor fiind funcție de pelicula vîscoasă de apă, rezultă că factorii care condiționează formarea peliculei sînt aceiași care, implicit, influențează și plasticitatea. După cum s-a văzut, pelicula de apă este consecința complexului adsorbit de cationi, care, prin capacitatea lor de a se hidrata, polarizează dipolii moleculelor de apă. Dintre toți cationii care formează complexul adsorbit, Na^+ are cea mai mare capacitate de hidratare, pe cînd cationii bi- și trivalenți au capacitatea mai mică de hidratare. Prezența cationilor de Na^+ în complexul adsorbit condiționează apariția unor pelicule apoase bine dezvoltate, a căror vîscozitate scade relativ lent de

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1

Corelația dintre mărimea complexului adsorbit și plasticitatea argilelor

Felul argilei	Dimensiunea complexului adsorbit	Cationii monovalenți adsorbiți	Plasticitatea
	miliechivalenți la 100 g argilă		
Caolin spălat Schneitenbach	3,1	0,9	Neplastică
Caolin spălat Zettlitz	7,4	1,1	Plasticitate mijlocie
Argilă refractară Lotheinar	9,1	2,0	Plasticitate bună
Argilă refractară Ceaslov-Iarsk	11,7	0,8	Plasticitate bună
Argilă refractară Westerwalde	12,7	1,5	Plasticitate mijlocie-bună
Argilă refractară Wildstadt	14,0	2,9	Plasticitate foarte bună
Argilă refractară Klingenberg	15,8	2,6	Plasticitate foarte bună
Argilă refractară Epterode	20,1	2,6	Plasticitate foarte bună
Argilă refractară din Sudan	41,2	4,6	Plasticitate excepțională
Argilă refractară din Egipt	55,1	7,3	Plasticitate infinită

la suprafața particulei către periferie; la cationii bi— și trivalenți, pelicula de apă este mai puțin dezvoltată.

Sub influența electroliților din apă, prin schimb de ioni, compoziția complexului adsorbit modificîndu-se, se schimbă și plasticitatea. În tehnică, se știe că NaOH mărește plasticitatea pe cînd $Ca(OH)_2$ sau acizi slabi reduc (uneori chiar anulează) plasticitatea pastelor. Aceste fenomene sînt perfect explicabile; prezența cationului Na^+ în apă împiedică disocierea ionilor de Na^+ din complexul adsorbit și, prin aceasta, rolul lor de a forma pelicule vîscoase de apă este avantajat, sau, prin schimb ionic, Na^+ din apă trece în complexul adsorbit, ceea ce mărește capacitatea de formare a peliculei de apă. Prezența cationului Ca^{2+} în apă, prin schimb ionic, înlocuiește ionul Na^+ din complexul adsorbit (cunoscînd că adsorbția selectivă pentru Ca^{2+} este mai mare decît pentru Na^+); în complexul adsorbit Ca^{2+} are o disociație mică (capacitatea de hidratare redusă) și de aceea rolul său de a forma peliculă vîscoasă de apă este mic, iar plasticitatea pastei este redusă. Tot așa prezența acizilor contribuie la scoaterea Na^+ din complexul adsorbit și înlocuirea sa cu H^+, care, de asemenea, are un rol neînsemnat în formarea peliculei vîscoase de apă.

Ca regulă generală, pentru o anumită argilă, se observă creșterea plasticității o dată cu creșterea cantității de cationi monovalenți adsorbiți în complexul său și în primul rînd a Na^+.

Plasticitatea este cu atît mai mare cu cît finețea particulelor de argilă este mai mică. Prin divizarea extremă a particulelor de argilă, fenomen care a avut loc în natură în timpul transportului lor în apă, sarcinile valențelor libere care apar la rupturile rețelelor cresc, ceea ce face să crească capacitatea de adsorbție și implicit, plasticitatea.

Scanned with OKEN Scanner

Degresanţii sînt minerale de cuarţ, feldspat, şamotă etc. la care proprietatea de a adsorbi cationi este cu totul neînsemnată. În prezenţa particulelor degresante, peliculele apoase ale pastelor de argilă sînt intinse, nu mai au continuitate şi pot fi considerate distruse. Acţiunea degresanţilor de a scădea plasticitatea pastelor de argilă este explicată prin faptul că adeziunea dintre particulele argiloase nu se mai face prin pelicule vîscoase de apă.

Macerarea argilelor prin păstrarea pastelor umede în timpul îngheţului şi dezgheţului iarna favorizează fragmentarea particulelor argiloase şi, prin aceasta, se măreşte plasticitatea. De asemenea, prezenţa în argile a coloizilor minerali sau organici fie naturali, fie adăugaţi artificial, prin capacitatea lor mare de adsorbţie, contribuie la creşterea plasticităţii argilelor.

Prin adăugarea unei cantităţi mari de apă grosimea pleiculelor apoase crescînd, forţa de comprimare a peliculelor scade, iar, ca urmare, plasticitatea dispare, astfel că pasta devine lipicioasă şi apoi fluidă.

Faţă de această teorie modernă a plasticităţii argilelor legată de consideraţiile cristalochimice, toate teoriile mai vechi îşi pierd complet însemnătatea. Dintre aceste teorii vechi fac parte:

Teoria morfologică care caută să explice plasticitatea pastelor de argilă prin forma plăcuţelor de caolinit, care se sprijină între ele pe o suprafaţă mare, prezentînd o frecare importantă.

Teoria texturală care conchide că toate corpurile cu fineţe mare a particulelor dau paste plastice.

Teoria coloidală care pretinde că plasticitatea este datorită prezenţei unor particule coloidale ce învelesc plăcuţele cristaline de caolinit, coloizi care s-au depus pe particule în timpul cînd argilele au fost transportate în ape; cercetările noi au arătat însă că în argile, cantitatea de substanţă coloidală nu depăşeşte 3%.

Teoria curgerii (alunecării), care indică drept cauză a plasticităţii formarea unor pelicule de apă ce permit ca particulele să alunece unele pe altele fără însă să arate motivul formării peliculelor.

2.5.3. FLUIDIFICAREA BARBOTINELOR DE ARGILĂ

Argilele agitate cu o cantitate mai mare de apă formează suspensii numite barbotine. Barbotinele necesită o anumită cantitate de apă pentru a avea fluiditatea necesară curgerii prin conducte, pompării, turnării etc; în tehnică este interesant să se obţină o barbotină de argilă suficient de fluidă, cu o cantitate minimă de apă.

S-a recunoscut acţiunea de fluidificare a anumitor electroliţi ca NaOH, KOH, LiOH, Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2SiO_3; hidroxizii fluidifică de 5—6 ori mai energic decît carbonaţii. Nu au acţiune de fluidificare hidroxizii alcalino-pămîntoşi $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, de asemenea, sulfaţii $CaSO_4$, $MgSO_4$.

Studiile experimentale arată că pentru o anumită argilă există o concentraţie optimă de electrolit care dă o fluidificare maximă; peste această limită electrolitul face să crească viscozitatea aşa cum se arată în diagramă (fig. 2.5). [32, 33]. Intervalul de concentraţie în care electrolitul are efect fluidizant este mai mic la hidroxizi şi mai mare la carbonaţi, ceea ce explică avantajul tehnic al acestora din urmă.

De asemenea, au efect fluidizant acizii organici slabi ca acidul galic, acizii humici, precum şi taninul, leşiile sulfitice etc. O altă serie de electroliţi au efect

Scanned with OKEN Scanner

îngroşător, adică măresc viscozitatea barbotinelor: printre aceştia sînt HCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$, $Ca(OH)_2$, $MgSO_4$, $CaSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, fosfatul de sodiu, anilina etc.

Baza teoretică privind acţiunea electroliţilor de a fluidifica barbotinele de argilă este structura cristalochimică a acestora. Fluidificarea este condiţionată de potenţialul maxim negativ pe fragmentele de reţele cristaline ce alcătuiesc macroanionul argilos; în acest caz, macroanionii ce stau în suspensie se resping reciproc. După cum cationii alcalini în complexul adsorbit, sau prin disociere şi schimb de ioni trec în soluţie, sarcina particulelor este mai mică sau mai mare. Procesul fluidizant, în cazul adăugirii unui hidroxid alcalin în cantitate mică, este reprezentat prin relaţia:

$$(A)H_x^+ \cdot nH_2O + xNaOH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons (A)^{x-} + \frac{\overline{|xH^+ + xOH^- + nH_2O|}}{(n+x)H_2O} + xNa^+ \qquad (1)$$

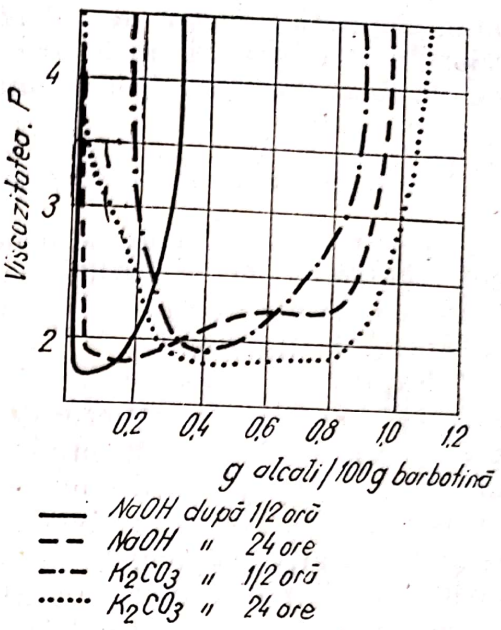


Fig. 2.5. Influenţa electroliţilor asupra barbotinelor de argilă. Böttcher [32], Neubert [33]

(A) reprezintă în ecuaţie macroanionul argilos, iar nH_2O pelicula apoasă ce s-a strîns pe suprafaţa acestuia. Hidroxidul de sodiu disociindu-se electrolitic în Na^+ şi OH^-, iar „acidul" argilos disociindu-se în (A^-) şi H^+ se ajunge la un echilibru arătat prin relaţie. În acest moment, macroanionul are un potenţial negativ maxim şi implicit, este liber de pelicula vîscoasă de apă, caz în care, macroanionii stau liber în suspensie şi fluiditatea este mare. Prezenţa cationilor Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} în complex face ca argila să se fluidifice greu; aceşti cationi fiind greu disociabili, rămîn pe macroanionul argilos.

Maximul de fluidizare are loc atunci cînd toţi cationii complexului adsorbit se îndepărtează de pe macroanion, în acest moment particulele fluidifică la maximum, respingîndu-se reciproc. Prin introducerea unei cantităţi mari de hidroxid alcalin, echilibrul se schimbă după relaţia:

$$(A)^{x-} + nNa^+ + yH_2O \rightleftharpoons (A)Na_x^+ \cdot nH_2O + (n-x)Na^+ + (y-n)H_2O \qquad (2)$$

La o concentraţie mare de hidroxid, cationii de Na^+ în exces deplasează echilibrul relaţiei, fixîndu-se pe complex, ceea ce duce la o scădere treptată a potenţialului macroanionului argilos, în acest caz pelicula vîscoasă de apă reapare treptat pe suprafaţa particulei, provocînd o îngroşare şi o creştere a viscozităţii barbotinei.

Adăugarea în soluţie a unor electroliţi bi şi trivalenţi, ca $Ca(OH)_2$, are un efect coagulant, întrucît aceşti electroliţi sînt puţin disociabili, chiar în cantităţi mici se fixează cu aviditate pe macroanion, neutralizîndu-l şi anulîndu-i potenţialul de sarcini libere.

Conform teoriei coloidale a argilelor, se consideră că fluidizarea se datoreşte adsorbţiei ionilor OH^- pe particula argiloasă considerată un gel coloid; particulele coloidale ar avea un potenţial negativ sporit datorită ionilor OH^- adsorbiţi şi, ca urmare, ele se resping reciproc. În prezent, această teorie este cu

mult depăşită; ea nu era în măsură să explice acţiunea coagulantă a hidroxizilor bi şi trivalenţi, nici cauzele apariţiei minimelor şi maximelor pe curbele de fluidizare în funcţie de concentraţia electrolitului.

2.5.4. USCAREA ŞI CONTRACŢIA LA USCARE

Pasta de argilă cînd se usucă se contractă, ceea ce constituie cea mai dificilă problemă în procesul tehnologic de uscare. Contracţia este cu atît mai mare, cu cît plasticitatea este mai mare. Materialele lipsite de plasticitate nu se contractă la uscare.

Explicarea fenomenului de contracţie, care este tipic argilelor, se face pe aceleaşi consideraţii structurale. Contracţia se datoreşte peliculelor vîscoase de apă comprimată care înconjură macroanionii argiloşi. Aceste pelicule alcătuiesc un ţesut tensionat, care înconjoară particulele solide. Cînd apa se evaporă, în locul rămas liber ar trebui să se creeze pori; ţesutul de pelicule de apă comprimată strînge particulele solide unele către altele, în aşa fel încît locul rămas liber al porilor este luat de particulele ce se îndeasă unele în altele. Pe măsură ce se evaporă apa, particulele se îndeasă şi concentraţia pastei progresează. În momentul cînd particulele se ating reciproc, pe vîrfuri sau muchii, nu se mai pot deplasa şi contracţia la uscare încetează.

După cum peliculele vîscoase de apă comprimată sînt mai puternic sau mai slab dezvoltate, contracţia argilelor este şi ea, în consecinţă, mai mare sau mai mică. Mărimea complexului adsorbit influenţează asupra peliculei de apă şi este determinată şi pentru contracţie. Factorii care micşorează plasticitatea ca degresanţii, electroliţii etc. reduc şi contracţia argilelor. ($Ca(OH)_2$, de exemplu, reduce plasticitatea şi în acelaşi timp face ca contracţia la uscare să scadă la zero).

2.6. *IZOTIPIA ŞI IZOMORFISMUL SOLIDELOR SILICATICE*

S-a observat că, compuşii care prezintă analogie din punctul de vedere al compoziţiei chimice au asemănare şi din punctul de vedere al formelor cristalografice; compuşii se numesc în acest caz izotipi. După concepţia veche asupra izotipiei, prin analogie chimică se înţelege că elementele din formula chimică a compuşilor izotipi au aceeaşi valenţă (de exemplu, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$).

S-au constatat numeroase cazuri de compuşi care, deşi analogi din punctul de vedere al compoziţiei chimice, nu au totuşi forme cristalografice asemănătoare. Se întîlnesc în schimb compuşi cu compoziţie chimică diferită şi care totuşi se prezintă în forme cristalografice asemănătoare (de exemplu, KNO_3 şi $CaCO_3$).

Cercetările cristalochimiei au arătat că parametrul determinant al formei cristalografice, respectiv al structurii reticulare, îl constituie razele ionice şi nu valenţa elementelor. S-a stabilit că elementele cu raze ionice apropiate conduc la grupe de coordinaţie identică, prezentînd acelaşi tip de poliedru elementar al reţelei.

2.6.1. IZOTIPIA

Elementele izotipiei. Doi sau mai mulţi compuşi chimici sînt izotipi atunci cînd ionii care alcătuiesc structurile lor au raportul raza cation/raza anion apropiat, iar polarizarea este analogă. Cristalochimia a arătat că, atunci cînd raportul rază

Scanned with OKEN Scanner

cation/rază anion are o anumită valoare, ionii se orînduiesc într-o anumită grupă de coordinație, de unde rezultă că, compușii izotipi au aceeași coordinație structurală, și implicit aceleași poliedre elementare ale rețelelor cristaline, de aici rezultă analogia cristalografică. În definiția izotipiei nu s-a pus nici o condiție în ceea ce privește mărimea razelor ionice, care poate varia în limite foarte largi, de aceea, dimensiunile poliedrului elementar la compușii izotipi variază foarte mult.

Pentru aceste motive, doi compuși izotipi cristalizează dintr-o soluție sau topitură, unde coexistă, ca indivizi separați; o substituire în rețea care să conducă la un cristal mixt nu este posibilă. Ca exemple de compuși izotipi: NaCl, MgO, CaS, MnO, FeO. PbS etc., la care raportul raza cation/raza anion are valori cuprinse între 0,52 și 0,70. Din regula de coordinație (tab. 1.4) rezultă că raportului raza cation/raza anion cuprins între 0,414 și 0,732 îi corespunde numărul de coordinație 6. Toți compușii din această serie, între care nu există nici un fel de înrudire chimică, sînt structural înrudiți: au ca poliedru al rețelei cubul, deși dimensiunea parametrului cubului variază mult de la un compus la altul.

Tot ca un exemplu de izotipie poate fi amintit $BaSO_4$, izotip cu $KMnO_4$; $CaCO_3$, izotip cu $NaNO_3$.

SiO_2 este izotip cu BeF_2; raportul razelor ionice fiind la primul 0,39/1,32 iar la celălalt 0,34/1,35; Si^{4+} are corespondent Be^{2+}, iar O^{2-} are corespondent F^-, polarizarea în rețea fiind corespunzătoare.

Diopsidul $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ este izotip cu $NaF \cdot LiF \cdot 2BeF_2$; raportul Ca/O, Mg/O, Si/O este la primul 1,06/1,32, 0,78/132, 0,39/1,32; iar la al doilea raportul Na/F, Li/F, Be/F este 0,98/1,33; 0,78/1,33; 0,34/1,33.

Cercetări, reacții și sinteze pe modele izotipe în chimia solidelor silicatice. Cercetările întreprinse în chimia solidelor întîmpină diverse dificultăți, datorită faptului că solidele sînt inerte și reacțiile sînt anevoioase, necesitînd temperaturi ridicate. Pentru ușurarea cercetărilor se poate alege un corp „analog" cu solidul care se studiază, experimentînd pe acest model. Modelul ales, pentru a avea „analogie", trebuie să fie un izotip la care structura să fie aceeași, ionii corespondenți să aibă raze ionice cît mai apropiate dar cu valență mai mică, polarizarea în rețea rămînînd aceeași.

De exemplu, ortosilicatul de zinc $2ZnO \cdot SiO_2$ are ca model $2LiF \cdot BeF_2$; ionilor de Zn^{2+}, Si^{4+} și O^{2-} din molecula silicatului le corespund respectiv Li^+, Be^{2+} și F^- din molecula modelului, atît din punctul de vedere al mărimii razelor ionice cît și al polarizării în rețea.

Modelul ales are avantajul că este solubil în apă, ceea ce face ca multe reacții să fie ușor urmărite și caracterizate; de asemenea, modelul are punct de topire 470°C față de 1509°C al silicatului, ceea ce constituie un real avantaj pentru studiul transformărilor și reacțiilor la temperaturi ridicate.

2.6.2. IZOMORFISMUL

Doi sau mai mulți compuși sînt izomorfi atunci cînd ionii care alcătuiesc structurile lor reticulare au raze ionice aproape egale. Se înțelege că implicit și raportul raza cation/raza anion este aproape egal. Identitatea între razele ionilor la compușii izomorfi permite substituirea lor statistică reciprocă în același cristal, fără ca edificiul cristalin să se modifice. Spre deosebire de compușii izotipi, compușii izomorfi pot cristaliza împreună în același edificiu structural, adică sincristalizează, dînd naștere la cristale mixte.

Scanned with OKEN Scanner

Cristalele mixte sînt considerate „soluţii solide", întrucît fiziceşte îndeplinesc atît atributele soluţiilor, fiind un amestec ionic de doi compuşi, cît şi atributele solidelor, deoarece ionii celor doi compuşi sînt aşezaţi în reţele.

Exemplu: $2MgO \cdot SiO_2$ (forsteritul) — $2FeO \cdot SiO_2$ (faialitul) la care razele cationilor Mg^{2+} şi Fe^{2+} sînt aproape egale, 0,78 Å respectiv 0,83 Å. Din amestecul de topituri cristalizează un cristal unic, olivinul (silicatul dublu de magneziu şi fier) care conţine ambii componenţi în toate proporţiile posibile, după raportul în care cei doi componenţi se găseau în topitură. Cristalul mixt are la nodurile reţelei sale o alternanţă de ioni Mg^{2+} şi Fe^{2+}.

Pentru ca substituirile izomorfe în reţele să fie posibile trebuiesc îndeplinite anumite condiţii.

Regula de substituire în diagonala sistemului periodic. Elementele care se pot substitui reciproc trebuie să aibă, aşa cu s-a arătat, razele ionice aproape egale, sînt admise variaţii pînă la cel mult 15%. În sistemul periodic al elementelor, valorile razelor ionice păstrează o constantă „pe diagonală", în special în grupele I—IV, în care se găsesc elementele litofile care vin în consideraţie în cazul solidelor. Exemplu: Li^+ (0,79 Å), Mg^{2+} (0,78 Å), Sc^{3+} (0,83 Å), Zr^{4+} (0,84 Å) aşezate pe diagonală, se pot substitui izomorf. De aici rezultă că substituirea izomorfă nu este legată de valenţa elementelor.

Cristalochimia, arătînd că raza ionică stabileşte condiţia de coordinaţie şi grupare spaţială, explică prin aceasta coordinaţia Si^{4+}, Al^{3+}, Be^{2+}, B^{3+}, cu raze ionice apropiate, în grupe tetraedrice $[MeO_4]$, precum şi aşezarea analoagă în reţea şi deci, posibilitatea de substituire a lor, indiferent de valenţa cationilor. Tot aşa se explică de ce elementele cu aceeaşi valenţă, însă cu numere de coordinaţie diferite, nu sînt izomorfe. De exemplu Si^{4+} şi Ti^{4+} au grupele de coordinare respective $[SiO_4]^{4-}$ şi $[TiO_6]^{8}$; în schimb Ti^{4+} şi Mg^{2+} care coordinează în $[TiO_6]^{8-}$ şi $[MgO_6]^{10-}$ sînt izomorfi în spineli, olivine, piroxeni etc.

Regula constantei sumei valenţelor. Substituirile de ioni cu valenţa diferită se pot face însă cu condiţia ca suma valenţelor pozitive, pe de o parte, şi negative, pe de altă parte, să fie egală, pentru ca bilanţul valenţelor în structură să rămînă neschimbat. Dacă valenţa elementelor care se substituie izomorf este un factor independent, aceasta nu înseamnă că în reţeaua cristalului mixt „regula valenţelor" nu trebuie satisfăcută. Regula sumei valenţelor este în felul acesta un corectiv al postulatului precedent.

Exemple de acest fel la silicaţi sînt numeroase:

Seria gehlenit — akermanit (melilitele)

	Gehlenit	Akermanit
	$Ca_2Al_2SiO_7$	$Ca_2MgSi_2O_7$
Valenţe pozitive	14	14
Valenţe negative	14	14

substituirea se face după schema: $(Al^{3+} + Al^{3+}) \rightleftharpoons (Mg^{2+} + Si^{4+})$.

Seria feldspaţilor plagioclazi anortit—albit

	Anortit	Albit
	$CaAl_2Si_2O_8$	$NaAlSi_3O_8$
Valenţe pozitive	16	16
Valenţe negative	16	16

substituirea se face după schema: $(Ca^{2+} + Al^{3+}) \rightleftharpoons (Na^{+} + Si^{4+})$.

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta înseamnă că în rețeaua albitului grupele de ioni ($Si^{4+} + Na^{+}$) pot fi înlocuite în orice proporție de grupe de ioni ($Al^{3+} + Ca^{2+}$) și anume: Al^{3+} cu raza 0,57 Å înlocuiește Si^{4+} cu raza 0,39 Å, Ca^{2+} (1,06 Å) înlocuiește Na^{+} (0,98 Å). Bilanțul valențelor în structură rămîne același, ambele grupe avînd aceeași sumă de valențe.

Tot așa la amfiboli, substituirea se face după schema $(Na^{+} + Al^{3+}) \rightleftharpoons (Ca^{2+} + Mg^{2+})$. Astfel de exemple sînt foarte numeroase.

În general, se poate spune că substituirea izomorfă este cu atît mai ușoară cu cît rețeaua este mai mare și mai complexă. Este cazul zeoliților la care substituirile de cationi în scheletul structural au loc cu deosebită ușurință, fără ca să se remarce nici cea mai mică schimbare a scheletului rețelei. La aceste structuri mari, limita de substituire a ionilor și radicalilor este mai mare.

2.6.3. SERIILE IZOMORFE ȘI PROPRIETĂȚILE RISTALELOR MIXTE

Substituirea treptată a unor elemente într-o rețea cristalină conduce la o serie de cristale izomorfe; între limitele seriei izomorfe există o infinitate de cristale mixte de compoziție variabilă. O serie izomorfă poate fi prezentată pe o diagramă rectangulară în care pe abscisă apare toată gama de compoziții a cristalelor mixte ale seriei, iar pe ordonată se indică valorile proprietății respective p, în raport cu compoziția cristalelor mixte. Seriile izomorfe pot fi continue, discontinue, izodimorfe (fig. 2.6, a, b, c).

Seriile izomorfe continue. În întreaga serie izomorfă A—B (fig. 2.6, a), substituirea de ioni este continuă, obținîndu-se cristale mixte în toată gama de compoziție. Izomorfismul este caracterizat prin continuitatea proprietăților fizice ale cristalelor mixte în raport cu compoziția acestora.

Ca exemplu se dau proprietățile optice în seria diopsid-clinoenstatit; indicii de refracție variază liniar, în așa fel [34, 35, 36] că prin determinarea acestora se poate deduce compoziția cristalului mixt (fig. 2.7, a). În seria gehlenit-akermanit, indicii de refracție variază tot liniar; prezintă particularitățile schimbării de sens a caracterului optic (din optic pozitiv în optic negativ) existînd un cristal mixt de compoziția s, care este optic izotrop (fig. 2.7, b). De asemenea, alte proprietăți fizice, ca greutatea specifică (fig. 2.7, c), proprietățile electrice etc. prezintă variație liniară în cadrul seriilor izomorfe.

Seriile izomorfe discontinue. Dacă cristalele compusului A (fig. 2.6, b) permit adiția compusului B numai pînă la o anumită limită a și reciproc, cristalele de compus B adiționează compus A numai pînă la o anumită limită b, atunci

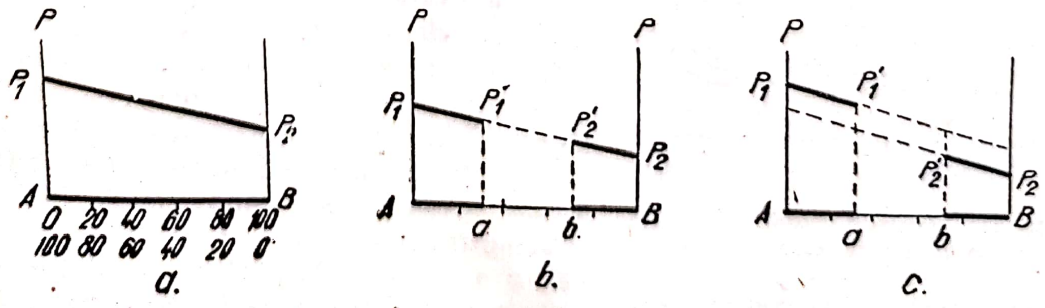


Fig. 2.6. Tipuri de serii izomorfe a) serie izomorfă continuă; b) serie izomorfă discontinuă; c) serie izodimorfă.

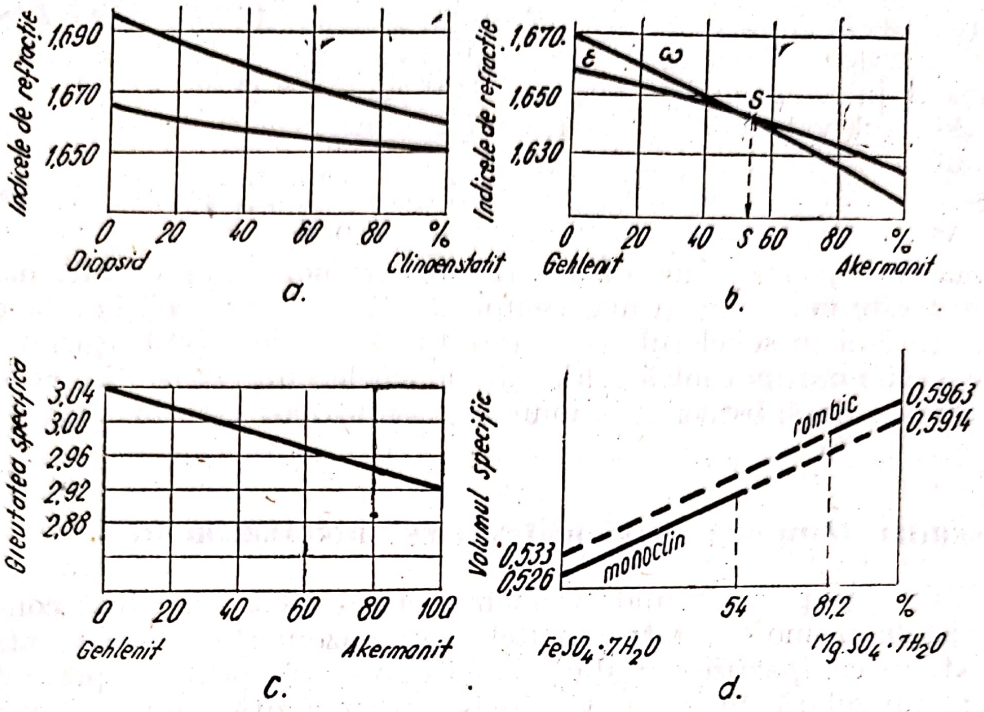


Fig. 2.7. Proprietăţile seriilor izomorfe. Bowen [34] Ferguson, Buddington [35] Reinders [36].

seria izomorfă A—B este discontinuă; în cele două limite de compoziţie *a* şi *b* nu există cristale mixte. Cristalele mixte de compoziţie *a* şi *b* se numesc cristale mixte limită.

Proprietăţile fizice în cadrul limitelor de izomorfism *Aa* şi *Bb* variază liniar cu compoziţia cristalelor mixte. Proprietăţile cristalelor mixte se înscriu pe dreptele ($p_1 - p_1'$), care sînt una în prelungirea celeilalte.

Seriile izodimorfe. Seriile izodimorfe discontinue (fig. 2.6, c) sînt acelea la care intervine polimorfismul compuşilor. Ca exemplu se poate indica seria $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (fig. 2.7, d). Sulfatul feros pur cristalizează monoclinic, sulfatul de magneziu pur cristalizează rombic.

Variaţia proprietăţilor fizice apare pe diagramă sub forma a două linii paralele. Se poate admite existenţa unei stări polimorfe ipotetice monoclină a $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, care la cristalul pur nu există, dar care apare şi este posibilă numai în cristale mixte de Fe, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, respectiv o stare polimorfă rombică ipotetică a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ care, de asemenea, nu există la cristale pure, ci numai la cristale mixte.

Capitolul III

STRUCTURILE VITROASE

3.1. *STAREA FIZICĂ A STRUCTURILOR VITROASE*

Pentru a înţelege structurile solidelor vitroase, este necesar să se examineze în prealabil unele proprietăţi, pentru a preciza cîteva noţiuni generale.

3.1.1. IZOTROPIA

Structurile vitroase prezintă, ca şi lichidele şi gazele, valori identice ale proprietăţilor fizice şi chimice în orice direcţie. Astfel, în ceea ce priveşte proprietăţile optice, ca o consecinţă a izotropiei, structurile vitroase nu prezintă dublă refracţie, afară de cazul cînd au tensiuni interne proprii. Izotropia este determinată de structuri statistic omogene şi ar situa sticlele în categoria lichidelor.

3.1.2. PROFILUL ENERGETIC

Structura vitroasă posedă energie potenţială mai mare decît aceeaşi substanţă în formă cristalină, dar mai mică decît aceeaşi substanţă în stare amorfă. Conţinutul de energie potenţială la aceeaşi substanţă în stare cristalină, cristale cu defecte, stare vitroasă şi substanţă complet amorfă este prezentat în fig. 3.1. Conţinutul de energie este mai mare decît al cristalelor şi mai mic decît [7] al structurii amorfe, ceea ce arată că sticla este o stare fizică mai instabilă decît starea cristalină, dar mai stabilă decît starea amorfă. Din acest punct de vedere, sticla apare ca o stare particulară, intermediară între cea solidă şi cea lichidă, ceea ce a făcut pe unii cercetători să considere sticla ca o stare aparte, „vitroasă".

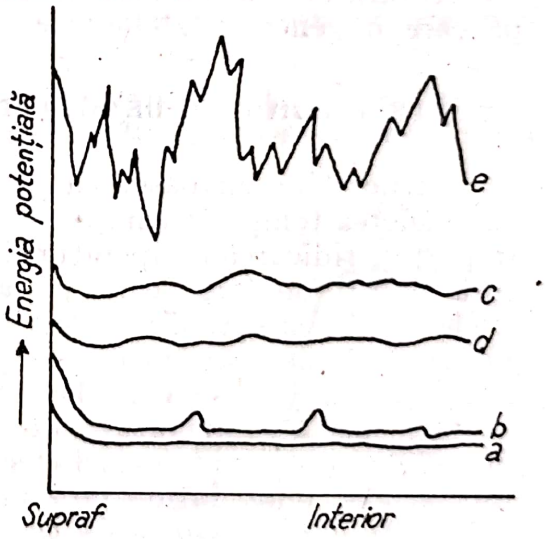


Fig. 3.1. Profile energetice la structurile cu diferite grade de ordonare; a — cristal ideal; b — cristal real; c — sticlă obţinută prin răcire rapidă; d — sticlă recoaptă; e — substanţă amorfă obţinută prin condensarea vaporilor. [7]

Scanned with OKEN Scanner

Unele sisteme oxidice manifestă tendința ca fiind topite și răcite repede să dea sticle, spre deosebire de sărurile anorganice și metale în general, ale căror topituri cristalizează chiar dacă sînt răcite repede. Aceasta se datorește legăturilor chimice în topitură care este cauza vîscozității mari a topiturilor oxidice și silicatice la temperatura de solidificare, spre deosebire de săruri și metale care sînt mult mai fluide. Într-o topitură fluidă, materia dispune de o mobilitate mai mare de a se orienta, pe cînd vîscozitatea mare a topiturilor oxidice opune o rezistență apreciabilă în momentul orientării. Subrăcirea unei topituri este legată de apariția spontană a centrelor de cristalizare; cu cît se formează mai puține centre de cristalizare, starea vitroasă este mai ușor de obținut. Lipsa punctului de topire este caracteristică pentru starea vitroasă. Ca o consecință a vîscozității mari și difuziunii reduse a topiturilor oxidice, apare tendința de structurare a materiei chiar în topiturii; cu scăderea temperaturii, efectul de structurare ia proporții din ce în ce mai mari.

Entropia structurării vitroase este o măsură a dezordinii acestora și anume cu cît dezordinea este mai mare cu atît entropia este mai înaltă. Solidele vitroase au o entropie de structurare *„reziduală"* notată $S_c(T_g)$, unde T_g este temperatura începutului de structurare vitroasă.

$\Delta S_c(T_g) = (S_{\text{sticlă}} - S_{\text{cristal}})$; este datorată barierei energetice care se opune aranjării structurale și reprezintă abaterea stării vitroase față de starea cristalină ordonată; cînd $S = 0$, starea de structurare este cea cristalină. Capacitatea calorică $\Delta C_p = (C_{p\ \text{topitură}} - C_{p\ \text{sticlă}})$ reprezintă partea configurațională a căldurii specifice.

$$S_c(T_g) = \int_{T_2^*}^{T_g} \Delta C_p \frac{dF}{T} \text{ sau } S_c(T) = \Delta C_p \ln \frac{T}{T_2}$$

Cînd S are valoare maximă aceasta corespunde stării amorfe. Pentru dezordonare este necesară o anumită energie. Natura legăturilor chimice stă la baza structurării topiturilor; structura topiturii este strîns legată de structura vitroasă pe care o generează.

3.1.3. INTERVALUL DE STRUCTURARE VITROASĂ

Structurile vitroase, ca și rășinile organice, se rigidizează treptat, odată cu scăderea temperaturii; fenomenul este reversibil și anume sticlele se înmoaie treptat cu ridicarea temperaturii. Rigidizarea are loc într-un interval de temperatură destul de larg, care variază după compoziția sticlei, ajungînd, la unele sticle, la cîteva sute de grade. Rigidizarea este funcție de vîscozitate; temperatura de structurare vitroasă T_g^0 este convențional definită prin mărimea vîscozității și anume, se consideră temperatura la care vîscozitatea este de $2{,}5 \times 10^{13}$ poise. Temperatura de rigidizare nu are nimic comun cu temperatura de solidificare. Prin încălzire se atinge o anumită temperatură T_s^0 cînd sticla este moale; temperatura de înmuiere T_s^0 este definită convențional prin temperatura la care vîscozitatea este $4{,}5 \times 10^7$ poise. Temperatura de înmuiere nu are nimic comun cu temperatura de topire. Intervalul de temperatură $T_g^0 - T_s^0$ se numește *interval de structurare vitroasă;* în acest interval de temperatură au loc modificări structurale.

*T_2 = temperatura la care entropia configurațională se anulează.

Scanned with OKEN Scanner

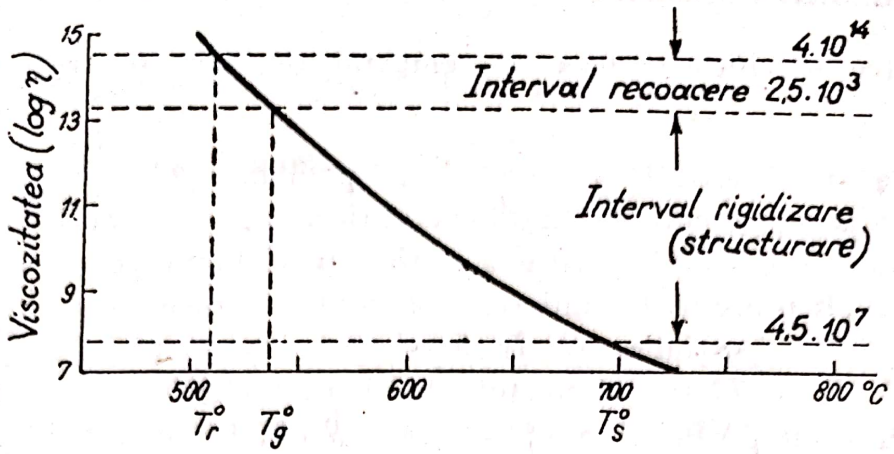


Fig. 3.2. Intervalul de rigidizare la sticle. Lillie [37].

La temperaturi mai joase, după ce sticla s-a rigidizat, se intră în ceea ce se numește în tehnică *intervalul de recoacere*, adică într-un domeniu de temperatură la care în structura vitroasă tensiunile interne se relaxează. Intervalul de recoacere este determinat de limitele de temperatură la care vîscozitatea este cuprinsă între valorile 4.10^{14} — $2{,}5 \cdot 10^{13}$ poise. Diagrama din fig. 3.2 arată succesiunea intervalelor caracteristice [37].

3.2. *VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR FIZICE ALE SOLIDELOR VITROASE ÎN INTERVALUL DE STRUCTURARE*

La lichidele fără structură, proprietățile fizice variază liniar cu temperatura. Lichidele care suferă modificări structurale în funcție de temperatură nu mai respectă această regulă, iar abaterile semnalate au fost numite *anomalii*.

La lichidele cu structură, în general, și la structurile vitroase în special, variația proprietăților fizice cu temperatura (fig. 3.3) [38] este caracterizată de o curbă P cu o inflexiune pronunțată; dacă proprietatea se exprimă prin dP/dT, curba apare ca o discontinuitate la T_w^0; dacă proprietatea se exprimă prin d^2P/dT^2, atunci curba apare ca un maxim, respectiv minim, la T_w^0. La structurile vitroase, temperatura T_w^0 la care are loc efectul maxim al anomaliei este cuprinsă în intervalul de structurare, ceea ce arată că anomaliile sînt o consecință a modificărilor structurale.

Discontinuitatea variației proprietăților fizice față de temperatură se întîlnește și la acele cristale care suferă modificări structurale în funcție de temperatură, cum ar fi polimorfismul.

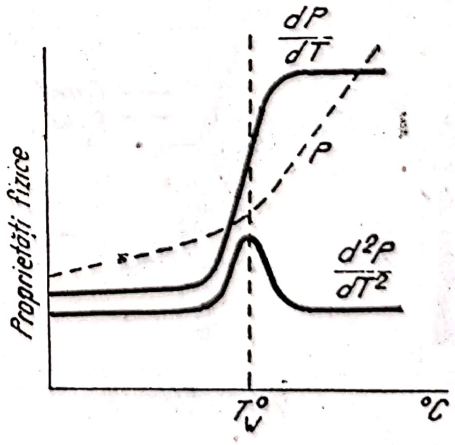


Fig. 3.3. Variația proprietăților la sticle funcție de temperatură și anomalii. Tammann [38].

3.2.1. GREUTATEA SPECIFICĂ

Greutatea specifică variază cu temperatura, cum se arată schematic în fig. 3.4 [39].

În cazul unui cristal cu două stări polimorfe $\beta A \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha A$ cu punctul de transformare la T_t^0, greutatea specifică variază liniar pe porțiunea *aa* și prezintă un salt brusc la T_t^0, pentru a varia iarăși liniar pe porțiunea *bb*; prezintă un nou salt brusc la T_f^0 cînd trece în topitură, pentru ca apoi să varieze din nou liniar pe porțiunea *cc*. În acest caz, discontinuitățile proprietății la temperaturile T_t^0 și T_f^0 sînt datorite schimbărilor structurale și anume, transformării din forma βA în αA la T_t^0, și trecerea din forma αA în starea lichidă la T_f^0.

La structurile vitroase, curba variației greutății specifice cu temperatura prezintă o variație liniară pe porțiunea *aa'*, urmează o inflexiune pe porțiunea *a'b'* și, în sfîrșit, continuă o variație liniară pe porțiunea *b'c'*. La structurile vitroase nu apar discontinuități bruște sub formă de salturi.

Inflexiunea pe porțiunea *a'b'* a curbei arată și aici o schimbare structurală; la structura vitroasă, schimbarea structurală nu are caracterul trecerii bruște de la o rețea cristalină la altă rețea cristalină (polimorfism) la o temperatură fixă, ci este o structurare treptată care se face într-un interval de temperatură $T_e^0 - T_w^0$, iar T_g^0 este temperatura de transformare.

Se redau rezultatele determinării greutății specifice făcute cu picnometrul [40], cu precizia $\pm$ 0,0002, la o sticlă silico-calco-sodică de geam (fig. 3.5, *a*) și la o sticlă cu PbO (fig. 3.5, *b*), pe probe călite la diferite temperaturi între 1.400 și 100 °C. Important este de semnalat că, greutatea specifică la această sticlă este în funcție nu numai de temperatura care a determinat stadiul de structurare, dar și de timpul în care are loc răcirea.

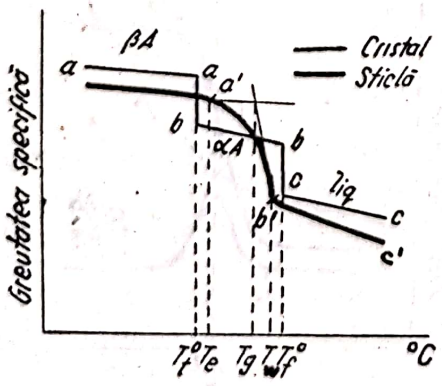


Fig. 3.4. Variația greutății specifice cu temperatura. Evstropiev, Toporov [39].

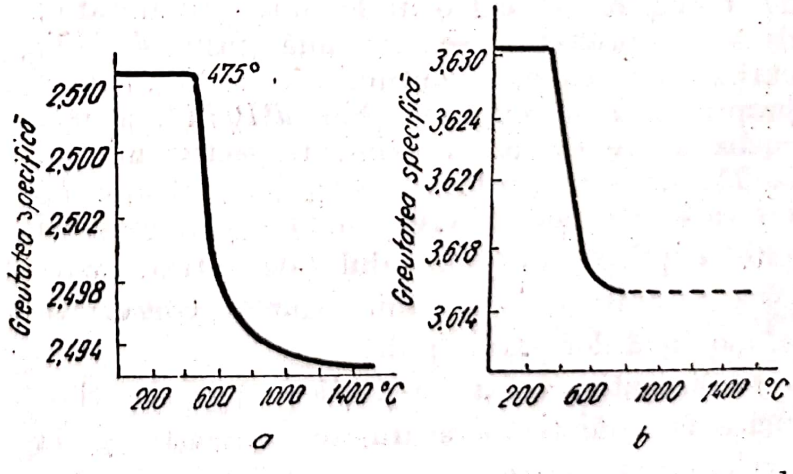


Fig. 3.5. Greutatea specifică în funcție de temperatura de călire, Salmang, Stosser [40] a — sticlă silico-calco-sodică; b — sticlă silico-plumbo-sodică.

Scanned with OKEN Scanner

Așa-numita „anomalie dilatometrică" a stîrnit de la început mult interes.

S-a arătat că, la o anumită temperatură T_g^0, care diferă după compoziția sticlei, dilatația liniară crește brusc și apare în intervalul de temperatură de structurare $T_e^0 - T_w$ (fig. 3.6) [41]. Anomalia dilatometrică în punctul a este corelată cu anomalia termică (fig. 3.7) [42, 43]; pe această diagramă s-au trasat, pentru aceeași sticlă, atît curba dilatometrică cît și cea termică. Anomalia dilatației termice se manifestă la sticle cu compoziție chimică foarte diversă: silicați, boro-silicați, borați, fosfați etc.

Variația coeficientului de dilatație termică la sticle și cristale în funcție de temperatură este redată schematic în diagramă (fig. 3.8), [15]. Coeficientul de dilatație termică $\alpha_v = \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{v}$ la un cristal cu o transformare polimorfă $\beta A \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha A$ și cu punct de topire la T_f^0, arată o variație discontinuă cu salturi ab, bc, care marchează schimbările structurale ale cristalului.

La structuri vitroase, curba variației coeficientului de dilatație termică este $a'b'c'$, variind liniar pe porțiunea aa', pe porțiunea $a'b'$, curba prezintă o inflexiune, iar pe porțiunea $b'c$, variația este de asemenea liniară. Si de data aceasta se poate presupune că în intervalul de temperatură $T_e^0 - T_w^0$ au loc schimbări structurale treptate și nu schimbări structurale bruște, ca la cristale.

Din cele arătate se deduce că, structurile vitroase se pot găsi în unul din următoarele trei domenii de temperatură: domeniul de topitură, la temperaturi peste T_w^0; domeniul de structurare, în intervalul $T_e^0 - T_w^0$, în care are loc o continuă și intensă structurare; domeniul rigid, în intervalul sub T_e^0, unde transformările structurale nu mai sînt atît de intense.

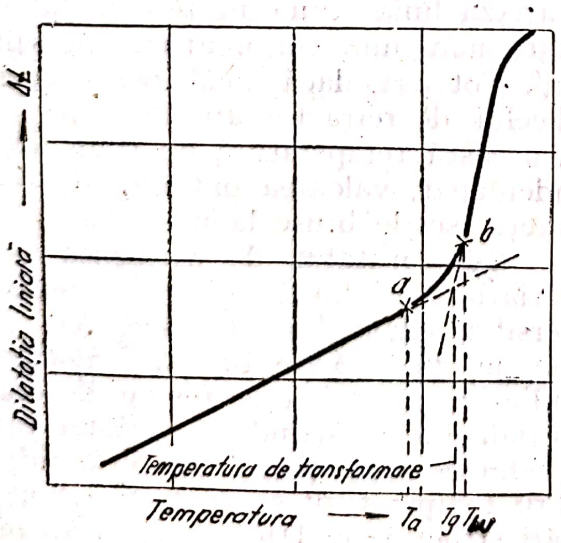


Fig. 3.6. Determinarea punctului de transformare a sticlelor după curba dilatometrică. Hinz [41].

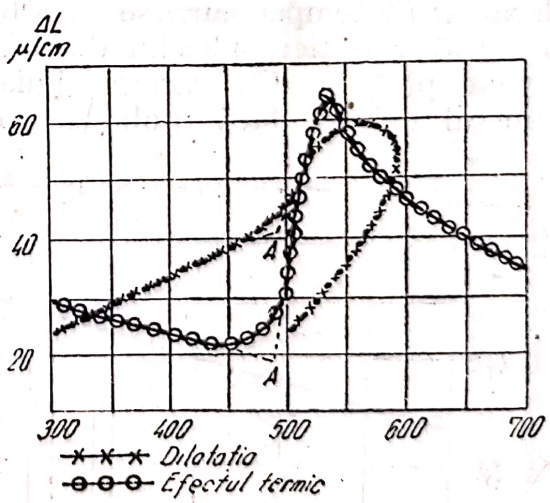


Fig. 3.7. Corelația între anomalia dilatometrică și efectul termic. Peters, Cragoc [42], Berger, Klemm [43].

Scanned with OKEN Scanner

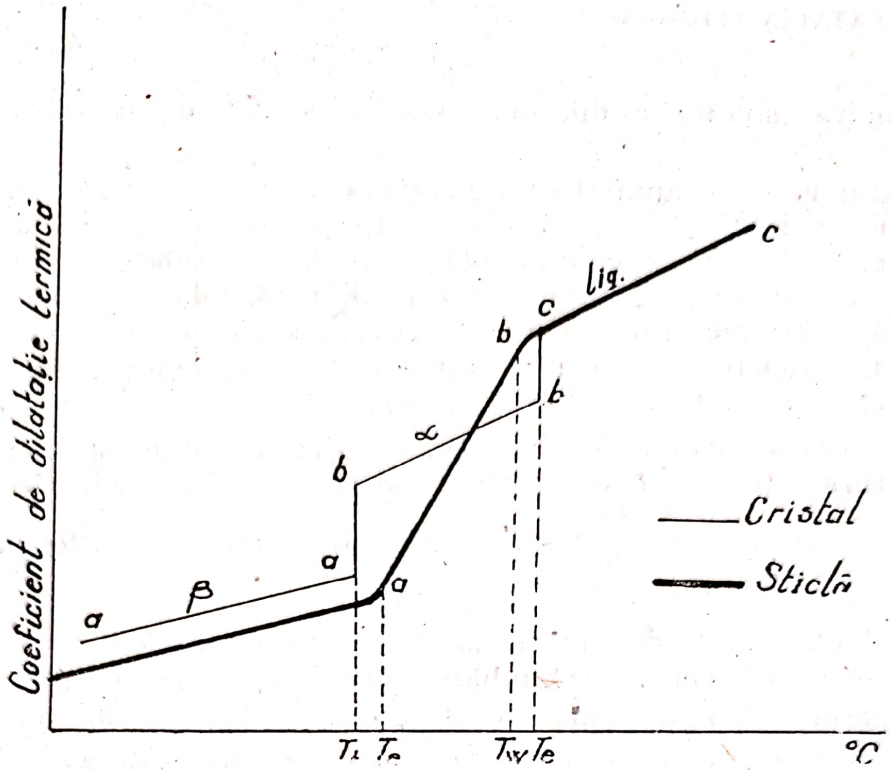


Fig. 3.8. Variația coeficientului de dilatare termică la sticle și cristale cu temperatura [15].

3.2.3. INDICELE DE REFRACȚIE

La sticle, indicele de refracție variază cu temperatura și prezintă, de asemenea, anomalii interesante. Indicele de refracție crește liniar cu ridicarea temperaturii după linia AB (fig. 3.9), [44]. Dacă încălzirea se face lent, la o anumită temperatură T^0_e, variația indicelui de refracție prezintă inițial o urcare și apoi o coborîre accentuată după curba *afD*. Dacă încălzirea se face repede pînă la T^0_n, atunci indicele de refracție variază liniar pînă în punctul n, și dacă la T^0_n temperatura se menține staționară mai mult timp, apare un salt brusc al variației indicelui de refracție la n'. Tot așa, dacă încălzirea se face repede pînă la T^0_w, variația liniară a indicelui de refracție are loc pînă în punctul m, iar dacă proba se menține la această temperatură un timp mai îndelungat, valoarea indicelui de refracție scade brusc la m'.

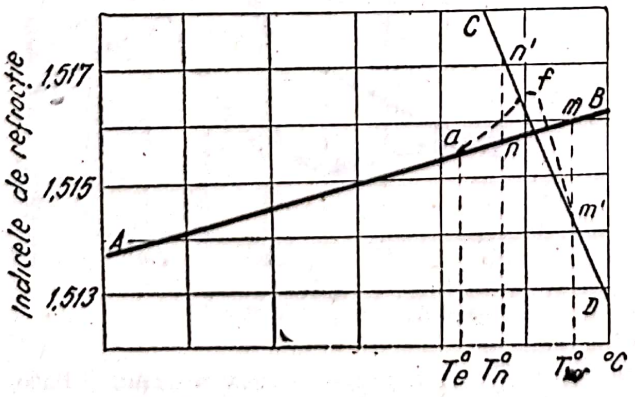


Fig. 3.9. Variația indicelui de refracție cu temperatura. Lebedev, Stojarov [44].

S-a constatat de asemenea că, variația indicelui de refracție este reversibilă de-a lungul liniei AB și anume, prin răcire bruscă, valoarea indicelui de refracție revine la cea inițială, demonstrînd că variația indicelui de refracție se datorește ridicării temperaturii și nu unei schimbări structurale. Dacă prin încălzire lentă, valoarea indicelui de refracție se situează pe dreapta CD, atunci prin răcire bruscă nu se mai revine

Scanned with OKEN Scanner

la valoarea inițială, iar fenomenul nu mai este reversibil, deoarece peste temperatura T_e^0 sticla a suferit modificări structurale iar prin răcirea bruscă structura modificată s-a stabilizat la temperatura ordinară.

Variația indicelui de refracție cu temperatura prezintă un caz interesant, întrucît, de data aceasta, schimbările structurale aduc o variație bruscă a proprietății. Pe diagramă apar două curbe rectilinii limită, distincte: linia AB pentru starea structurală din domeniul rigid al sticlei și linia CD pentru starea structurală relaxată. În domeniul de temperatură sub T_e^0, vîscozitatea este mare și ea se opune schimbărilor structurale; la temperaturi peste T_e^0, vîscozitatea scade și modificările structurale cresc în intensitate.

3.2.4. PROPRIETĂȚILE CHIMICE

Proprietățile chimice, ca solubilitatea structurilor vitroase, în apă, acizi, baze etc., arată, de asemenea, o comportare particulară a acestora față de stadiul lor structural de agregare. Dacă se experimentează pe o sticlă silico-calco-sodică, avînd structura corespunzătoare temperaturii ridicate stabilizată prin călire la temperatura oridnară, se constată variația solubilității (fig. 3.10), [40]. Starea cea mai labilă a sticlei este cea corespunzătoare temperaturilor 800 — 1 000 °C, cînd sticla are solubilitatea cea mai ridicată.

Aceasta arată că la temperaturi joase, ionii alcalini sînt mai bine fixați în structura sticlei și, ca atare, solubilitatea lor este mai redusă. Solubilitatea depinde deci nu atît de compoziția sticlei, cît de starea fizică structurală, determinată de tratamentul termic (temperatură — timp).

Încheind această sumară trecere în revistă a variației proprietăților structurilor vitroase, în intervalul de structurare, se poate deduce că starea vitroasă este mai apropiată de cea cristalină, cu deosebirea că lipsesc anizotropia și punctul de topire.

„Anomaliile" diverselor structuri vitroase, deși au loc la temperaturi foarte diferite, totuși caracteristica lor comună constă în faptul că temperaturile la care se produc corespund vîscozității de circa 10^{13} poise. Corespunzător acestei vîscozități, sistemul întreg este apt să sufere unele modificări de configurație structurală determinate de apariția unui cîmp important de forțe, care provoacă apropierea și așezarea reciprocă a ionilor sau moleculelor.

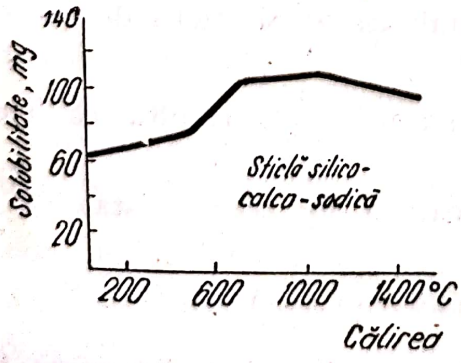


Fig. 3.10. Solubilitatea sticlei silico-calco-sodică funcție de temperatură. Salmang, Stosser [40].

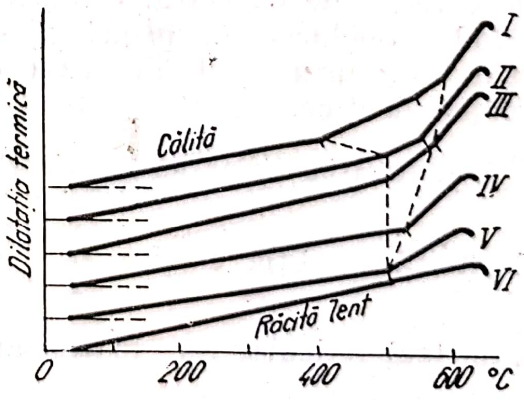


Fig. 3.11. Anomalia dilatării termice în raport cu tratamentul termic. I, II — călită; III, IV — răcită mediu; V, VI — răcită foarte lent, Salmang, Leich [45].

Scanned with OKEN Scanner

Fenomenul de structurare are caracterul continuu, decurgînd într-un interval de temperatură şi nu reprezintă un punct fix de transformare.

O analiză mai adîncă a „anomaliilor" arată că acestea nu apar la temperaturi fixe şi că nu sînt constante fizice, ci sînt în funcţie de tratamentul termic pentru o aceeaşi sticlă, în care factorul cinetic are un rol important. Viteza de răcire şi cea de încălzire sînt factori predominanţi pentru efectul de structurare. Astfel, fig. 3.11 [45] arată că, prin călire starea structurală de temperatură înaltă se stabilizează la temperatura scăzută; la această structură, curba dilataţiei termice *I* arată un pronunţat efect de transformare. Aceeaşi structură vitroasă prin răcire lentă, condusă în aşa fel încît să aibă timpul necesar să se producă structurarea, nu arată pe curba dilatometrică VI nici un efect de transformare pronunţat. În funcţie de tratamentul termic II —V, poziţia efectului de transformare pe curbă se modifică, astfel că nu se poate vorbi de o temperatură fixă de transformare. La sticlele răcite brusc, la care structurarea nu a avut loc, anomalia termică apare la o temperatură mai joasă, iar efectul de transformare este mai puternic.

3.3. *DIFRACŢIA RAZELOR ROENTGEN LA STRUCTURILE VITROASE*

Mult timp s-a considerat că, gazele şi lichidele nu prezintă fenomene de difracţie datorită izotropiei lor; întrucît materia este lipsită de ordonarea reticulară caracteristică cristalelor, în röentgenograme nu apar linii de interferenţă. Rezultatele cercetărilor efectuate cu aparate mai perfecţionate au arătat că în realitate numai gazele şi anumite lichide nu prezintă fenomene de difracţie, dar sînt frecvente cazuri de lichide şi soluţii care prezintă unele fenomene particulare de difracţie. La unele lichide şi sticle se obţin röentgenograme de difracţie în care, dacă nu apar linii numeroase ca la cristale, [15], apare în schimb un număr redus de două — trei *benzi difuze*. Astfel, röentgenograma cristobalitului cristalin prezintă numeroase cercuri, din care unul foarte intens [15]. Röentgenograma sticlei de silice prezintă două benzi de difracţie difuze, corespunzînd unor unghiuri de difracţie foarte mici. Diametrul mediu al acestor inele corespunde cu cel al cercurilor de intensitate maximă ale cristobalitului, de unde concluzia, în primă aproximaţie, că distanţele dintre ionii ce constituie structurile, atît în cazul cristobalitului cît şi al sticlei de silice sînt aproape identice.

Din ecuaţia difracţiei la cristale (Bragg): $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d}$, rezultă că trebuie îndeplinită condiţia ca $d > \frac{\lambda}{2}$; aceasta înseamnă că acele cristale la care parametrul reticular este foarte mic $\left(d < \frac{\lambda}{2}\right)$ nu dau efect de difracţie.

Cristalele alcătuite din ioni cu rază foarte mică, deşi sînt orientate în reţele cristaline, totuşi nu dau röentgenograme de difracţie; se obţin în acest caz şi la cristale aceleaşi benzi difuze ca şi la sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. LEGĂTURILE CHIMICE LA STRUCTURILE VITROASE

Deoarece legăturile chimice sînt acelea care determină atît structurarea cît și toate proprietățile corpurilor în toate stările de agregare, cunoașterea particularităților acestora (deoarece ele sînt aceleași ca și în solidele cristaline) în cazul structurilor vitroase are o deosebită importanță.

Determinarea particularităților legăturilor chimice în solide vitroase a cunoscut diferite etape [7].

În concepția cristalochimică, *Zachariasen* a postulat cîteva criterii calitative obligatorii pentru structurile vitroase (sticle): concentrația cationilor cu număr de coordinare mic (3, 4) să fie mare; poliedrele de coordinație (triunghi. tetraedru) să se lege numai prin vîrfuri; unii atomi de oxigen să fie legați numai de doi asemenea cationi și să nu se mai poată lega de alții.

Oxizii care satisfăceau aceste cerințe au fost numiți „formatori de rețea".

Dietzel corelează aptitudinea de a forma structuri vitroase cu intensitatea cîmpului electrostatic $\frac{Z_c}{a^2}$ al cationilor.

Z_c — sarcina cationului

a — distanța dintre centrele celor doi ioni.

În tabelul 3.1. sînt date valorile $\frac{Z_c}{a^2}$ pentru cationii prezenți mai frecvent în structurile vitroase oxidice. Oxizii „formatori de rețea" au $\frac{Z_c}{a^2} > 1$, oxizii intermediari (care pot fi și formatori și modificatori) au $\frac{Z_c}{a^2}$ cuprins între 0,8 — — 1,2, iar modificatorii $\frac{Z_c}{a^2} < 0{,}8$.

Calculul $\frac{Z_c}{a^2}$ este destul de imprecis datorită dificultății de stabilire exactă a lui a. Această abordare a structurii vitroase prin prisma intensității cîmpului electrostatic al ionilor a constituit un pas înainte și a deschis noi perspective de abordare a problemei.

Stanworth, pornind de la lucrările lui Pauling de calcul a electronegativității și pe baza acesteia a caracterului ionic și covalent (fig. 3.12), [7] al unei legături, a constatat că elementele formatoare de structuri vitroase au electronegativitate mare ($> 1{,}8$), iar cele modificatoare au valori mici ($< 1{,}2$).

Ponderea caracterului ionic este egală: $1 - e^{-\frac{1}{4}(X_A - X_B)}$

X_A, X_B — electronegativitățile celor doi atomi.

Și acest criteriu este vulnerabil criticilor. Posibilitatea de evaluare chiar aproximativă (Pauling a subliniat caracterul relativ al relației sale) a ponderii caracterului ionic al unei legături a atras atenția asupra faptului că legăturile în structurile vitroase nu sînt pur ionice.

Scanned with OKEN Scanner

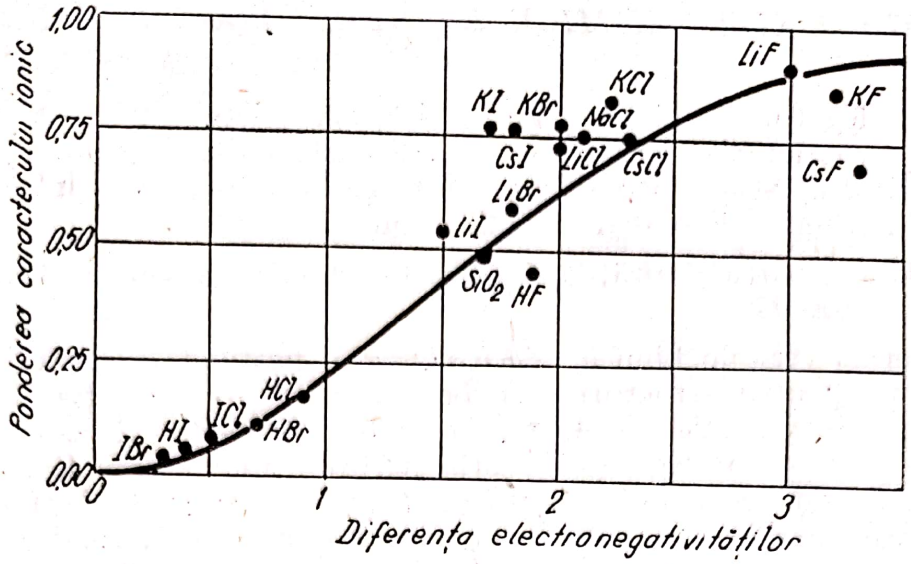


Fig. 3,12. Ponderea caracterului ionic corelată cu diferența electronegativităților, L. Pauling [7].

Smekal a dezvoltat mai mult această idee arătînd că pentru a obține o structură vitroasă este obligatorie prezența mai multor tipuri de legături (legăturile pur ionice sau pur covalente fiind incompatibile cu o așezare cvasiordonată).

Sun și Rawson postulează drept criteriu al structurării vitroase valoarea entalpiei legăturilor chimice (tabelul 3.1.), calculată ca raportul între energia necesară pentru a disocia oxidul în atomii constituenți gazoși și numărul de coordinare (considerînd că toate legăturile cu oxigenul sînt egale). Se constată că pentru oxizii formatori de rețea, energia de legătură cu oxigenul are valori mai mari de 90 Kcal, iar la oxizii modificatori de rețea nu depășește 60 Kcal.

Rawson corelează energia de legătură cu temperatura de topire (°K). Se constată o diferențiere netă între modificatorii de rețea și formatorii de rețea.

Sesizarea faptului că temperatura de topire are un rol important în obținerea stării vitroase a constituit un progres.

Winter corelează aptitudinea de a forma sticle cu structura învelișului electronic exterior și observă că electronii p au un anumit rol în formarea structurilor vitroase. Din examinarea unui număr mare de sticle a dedus că raportul dintre numărul electronilor p aduși de elementele componente și numărul de atomi din moleculă să fie mai mare decît doi.

Cu toate că nu este absolută (existînd și excepții) această regulă arată că prezența electronilor p determină apariția unui anumit tip de legături chimice care favorizează apariția structurilor vitroase.

O concepție mai cuprinzătoare privind rolul legăturilor chimice în formarea structurii vitroase este cea a lui *Müller* care face o clasificare* a tipurilor de sticle, arătînd importanța legăturilor covalente (inclusiv cele donor-acceptoare) și dipolare cu rază mică de acțiune și orientate, și structurile vitroase, spre deosebire de cele coulombiene care au rază de acțiune mai mare care determină creșterea gradului de ordonare și de compactare al structurii.

* Müller pe baza electronegativității elementelor „formatoare de rețea" și pe baza altor proprietăți clasifică solidele vitroase astfel: 1) polimeri organici; 2) sticle oxidice ionogene, în care elementele „formatoare de rețea" au mai puțin de 10% caracter ionic; 3) sticle neoxidice, semiconductoare, în care majoritatea elementelor au mai puțin de 10% caracter ionic.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.1

Caracteristicile ionilor din structurile vitroase

Categoria	Cationul	Raza ionică Å	Număr de coordinație	Cîmpul electrostatic Z/a^2	Electronegativitatea	Entalpia de disociere M-O Kcal	Entalpia de legătură M-O Kcal	Observații
Formatori de structuri vitroase I	P^{5+}	0,34	4	2,08	2,1	442	88 – 111	
	As^{5+}	0,46	4	1,77	2,0	349	70 – 87	
	B^{3+}	0,20	3 – 4	1,63	2,0	356	89 – 119	
	Si^{4+}	0,39	4	1,57	1,8	424	106	
	Ge^{4+}	0,44	4	1,46	1,8	431	108	
	Sb^{3+}	0,63	4	1,47	1,8	339	68 – 85	
Formatori și modificatori de de structuri vitroase IIa	Ti^{4+}	0,64	6	1,25	1,5	435	73	Pot înlocui Si^{4+} și sînt fromatori de structuri. Luați separat nu sînt formatori.
	Sn^{4+}	0,71	4		1,45	278	46	
	Al^{3+}	0,57	4 – 6	0,96 – 0,84	1,5	317 – 402	53 – 101	
	Zr^{4+}	0,89	6	0,78	1,4	485	81	
II b	Be^{2+}	0,34	4	0,86	1,5	250	63	Sînt în parte formatori în parte modificatori de structuri funcție de concentrație
	Mg^{2+}	0,78	6	0,45	1,2	222	37	
	Zn^{2+}	0,83	4	0,59	1,6	144	36	
	Co^{2+}	0,82	6	0,53	1,6			
	Fe^{2+}	0,83	6	0,52	1,8			
Modificatori de de structuri vitroase III	Pb^{2+}	1,32	8	0,27	1,8	145		
	Ca^{2+}	1,06	8	0,33	1,0	257	32	
	Sr^{2+}	1,27	8	0,28	1,0	256	32	
	Ba^{2+}	1,43	8	0,24	0,9	260	33	
	Li^{+}	0,78	4	0,23	1,0	144	36	
	Na^{+}	0,98	6	0,19	0,9	120	20	
	K^{+}	1,33	9	0,13	0,8	115	13	
	Rb^{+}	1,49	10	—	0,8	115	12	

3.4.1. ROLUL LEGĂTURILOR CHIMICE ÎN FORMAREA STRUCTURILOR VITROASE

În categoria solidelor vitroase se mai cunosc și așa-numitele sticle hidrogenidice, sticle salinogenidice, sticle calcogenidice, sticle halogenidice, sticle oxidice, sticlele organice.

Din punct de vedere al legăturilor chimice se constată că datorită compozițiilor foarte variate se întîlnesc la structurile vitroase practic toate tipurile de legături chimice. Se constată însă următoarele particularități:

● Preponderența legăturilor σ, bazate pe orbitali hibrizi $ns \cdot np^m$, caracterizate prin energie mare, ceea ce face să se mențină și în topitură; orientarea spațială pronunțată, mobilitate, care permite modificarea, între anumite limite,

Scanned with OKEN Scanner

a unghiurilor dintre legături sau chiar rotația elementelor structurale; numărul mic de legături pe care le poate avea un atom, ceea ce conduce la numere de coordinație mici.

„Formatorii de rețea" apar ca elemente care pot forma legături σ bazate pe orbitalii p sau hibrizi $nsnp^m$.

● Existența unor „punți" structurale care determină apariția formațiilor heteropolimere tridimensionale, bidimensionale și liniare.

Punțile structurale trebuie să fie simple (legăturile să se facă printr-un singur vîrf al poliedrelor de coordinare), atunci ele au toate proprietățile legăturilor σ. Unghiul și lungimea punților este sensibilă la variații de compoziție. Modificările cele mai mari le produc elementele monovalente și bivalente care nu dispun de electroni p în stratul de valență formînd legături predominant ionice, întrerup punțile, sînt „modificatorii de rețea", adică elementele care nu pot forma legături σ pe baza orbitalelor p sau hibride.

● Rolul complex al legăturilor donor-acceptoare care determină fie suprapunîndu-se peste legătura σ o legătură π, fie crearea de noi legături care contribuie la modificarea elementului structural de bază prin creșterea coordinării.

Intervenția legăturilor donor-acceptoare, în special în cazul elementelor cu orbitali d și f liberi, furnizează baza științifică a noțiunii de „elemente intermediare" care, în coordinația tetraedrică, sînt formatori de rețea, iar în coordinația mai mare decît 4 sînt modificatori de rețea.

Deși există o mare diversitate de substanțe care formează sticle, abordarea structurii lor prin prisma legăturilor chimice conduce la recunoașterea unei caracteristici comune, structura polimeră și la un criteriu științific de clasificare, natura punților de legătură σ care asigură formarea structurii vitroase.

Se desprinde ideea că aptitudinea de a forma solide vitroase nu poate fi înțeleasă printr-o tratare simplistă pe baza unei singure proprietăți, ci numai prin luarea în considerare a unui complex de factori, legați în primul rînd de structura învelișului electronic, structura moleculară dar și de cinetica proceselor din timpul răcirii topiturilor.

Din prezentarea evoluției teoriilor privind rolul legăturilor chimice, mai ales particularitățile acestora în corelație cu aptitudinea de structurare vitroasă se constată complexitatea problemei și imposibilitatea găsirii unor reguli simple și generale.

3.4.2. ROLUL STRUCTURAL AL PUNȚILOR

În marea majoritate a substanțelor care se rigidizează în stare vitroasă se poate constata existența unor „punți" structurale care determină apariția de formații heteropolimere liniare bi și tridimensionale. Elementele care formează punțile dispun de cîteva legături direcționate a căror energie poate varia în limite largi în funcție de natura elementului, cele două legături putînd fi de energie egală sau diferită. În majoritatea sticlelor, punțile sînt formate din elementele grupei a 6-a, cînd cele două legături se bazează pe orbitali p sau hibrizi. Punțile formate din elementele grupei a 7-a includ și legături cu caracter donor-acceptor.

Structurile formate din poliedre mici unite prin vîrfuri sînt cele mai stabile din punct de vedere energetic, fiind de asemenea și maleabile deoarece își pot modifica configurația prin variația unghiurilor dintre legăturile punților și prin rotația unor părți componente ale structurii în jurul legăturilor.

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste elemente variabile ale punților depind de compoziție, fiind influențate în măsură mai mare sau mai mică de natura atomilor prezenți în structură alături de formatorii de rețea și atomii ce formează punțile.

3.4.3. CLASIFICAREA STICLELOR PE BAZA PUNȚILOR

Ținînd seama de rolul deosebit de important al punților în formarea structurilor heteropolimere și în determinarea proprietăților lor specifice, natura punților pare un criteriu rațional, în clasificarea sticlelor cunoscute.

Majoritatea sticlelor au punți formate din elementele grupei a 6-a. O altă categorie importantă de sticle au punțile formate din elemente ale grupei a 7-a. Există posibilitatea obținerii unor sticle pe bază de punți de hidrogen. Acestora li se adaugă carbonul cu aptitudinea lui deosebită de a forma punți.

Sînt cunoscute șase grupe mari de sticle: oxidice, calcogenidice, halogenidice, salinogenidice, hidrogenidice și organice.

Grupa sticlelor oxidice care cuprinde majoritatea sticlelor care se produc industrial poate fi subdivizată fie funcție de elementul structural care contribuie în mod esențial al formarea structurii polimere (astfel sînt sticle silicatice, boratice, fosfatice, borosilicatice), fie funcție de principali componenți ai sticlei (sticle silico-sodice, silico-calco-sodice, silico-boro-sodice etc.).

3.4.4. LEGĂTURI CHIMICE ÎN STICLELE CU SiO_2

Configurația electronică a atomului siliciului conduce, într-o primă apreciere, la ideea formării legăturilor pe baza unor orbitali hibrizi sp^3 orientate tetraedric. Comportarea siliciului în unii compuși sugerează faptul că realitatea este mai complicată. Si cu F poate forma SiF_4 dar și $[SiF_6]^{2-}$, stabilitatea mică față de apă a $SiCl_4$ față de CCl_4 indică posibilitatea formării unor legături suplimentare celor tetraedrice; de asemenea lungimea legăturii Si—O și valoarea unghiului Si—O—Si diferite de cele deduse teoretic conduc la ideea că pot fi utilizați în legături și orbitalii 3d ai siliciului.

Valorile experimentale ale lungimii legăturii* Si—O mai mici decît cele teoretice se pot explica prin contribuția caracterului ionic pe de o parte (care au tendința de a compacta structura) și prin suprapunerea unei componente π peste legătura σ. Componenta π se datorește interacțiunii $(p \rightarrow d)\pi$.

Abordarea legăturilor Si—O, ținînd seama de particularitățile acestei legături, permit înțelegerea particularităților legăturii Si—O în silicați și schimbă totodată imaginea tetraedrului cristalochimic cu O^{2-} voluminoși și Si^{4+} mai puțin voluminoși $\left(\text{conform raportului } \frac{\text{rază cation}}{\text{rază anion}}\right)$ intr-un tetraedru cu atomi de oxigen mai mici decît cei de siliciu în care unghiurile și distanțele variază în limite destul de largi.

---

* Cristalochimic, legătura Si—O $[R_{Si^{4+}}(0,41) + R_{O^{2-}}(1,40) = 1,81$ Å]. Valoarea este mai mare decît în realitate. Ținînd seama de componenta covalentă a legăturii se folosesc razele covalente ale atomilor. Pentru legătura simplă, dublă, triplă 1,17; 1; 1,07 Å; iar pentru oxigen 0,66; 0,562; 0,514 Å.

Însumînd, se obține pentru legătura simplă Si—O, 1,83 Å, pentru cea dublă 1,632 Å și 1,514 Å pentru cea triplă. Făcînd o corecție și ținînd seama de caracterul parțial ionic al legăturii se obțin 1,73; 1,53; 1,41 Å.

Scanned with OKEN Scanner

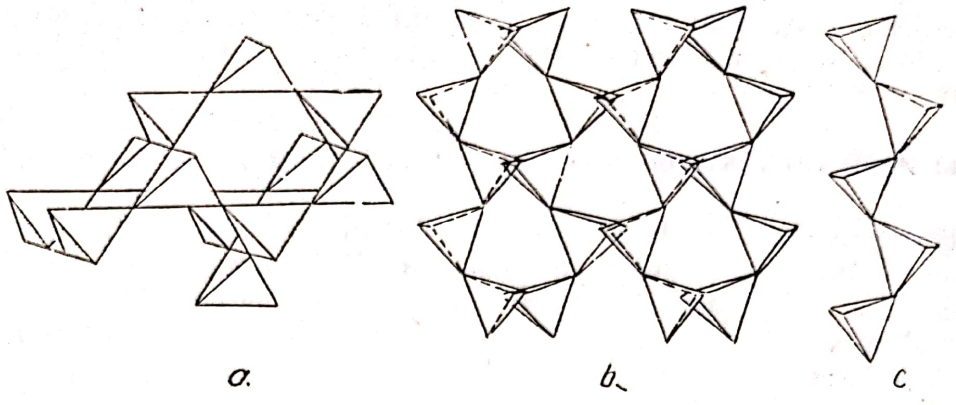


Fig. 3.13. Ruperea structurii SiO_2 cu creşterea concentraţiei oxidului alcalin: a — tridimensională a cristobalitului; b — bidimensională a disilicatului; c — lanţ a metasilicatului. Pant, Cruickshank, Donald [72].

În cazul cuarţului, unghiul Si—O—Si este de 142°. În cristobalit, este de 150°. În cazul hibridizării sp a oxigenului, unghiul este de 180° şi permite electronilor p neparticipanţi ai oxigenului să utilizeze parţial orbitalii 3d liberi ai siliciului (interacţiune $(p \rightarrow d)\pi$. Deoarece în majoritatea silicaţilor unghiul Si—O—Si are valori cuprinse între 130°—160° rezultă că configuraţia punţii de oxigen va corespunde unei stări intermediare între sp^2 şi sp, iar electronii π au un rol important în tetraedrul SiO_4 care este, ca şi la silicaţii cristalini, elementul structural de bază. Geometria sa diferă funcţie de tipul de hibridizare adoptat (σsp^3, πsp^2, $(p \rightarrow d)\pi sp$). În cazul sticlelor binare — SiO_2 — oxid alcalin, după concentraţia molară a ionilor alcalini, legăturile Si—O—Si se modifică, ceea ce are ca efect o modificare a aranjării structurale a grupării tetraedrilor $[SiO_4]^{4-}$ (fig. 3.13). La cristobalit (fig. 3.13, a) [38] sînt tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ aşezate în cicluri de 6, avînd unghiul O—Si—O de 150°; la disilicatul de sodiu $Na_2O \cdot 2SiO_2$ se păstrează inelele de 6 grupe $[SiO_4]^{4-}$ (fig. 3.13, b) care fac unghiuri de 139°, stratele de tetraedre fiind legate prin ioni Na^+ prin intermediul ionilor de oxigen „nepuntaţi" de la vîrfuri. Cînd concentraţia ionilor alcalini a crescut la metasilicat de sodiu $Na_2O \cdot SiO_2$, inelele s-au desfăcut (fig. 3.13, c) şi a rămas o structură de lanţuri de $[SiO_4]^{4-}$, avînd unghiul O — Si — O de 133,7°, lanţurile fiind legate între ele prin ionii Na^+ cu ionii O^{2-} „nepuntaţi" de la vîrfuri. Datorită naturii legăturilor, distanţa Si—O (puntat) = 1,7 Å şi distanţa Si—O (nepuntat) = 1,56 Å. Ponderea legăturilor π variază după electronegativitatea cationului, respectiv după potenţialul de a forma legătură π. Diferenţa între unghiuri se explică prin respingerea mai puternucă dintre electronii neparticipanţi ai atomilor de oxigen nepuntaţi. Forţele de repulsie dintre perechile de atomi de oxigen nepuntaţi sînt sensibil mai mari decît ale atomilor puntaţi.

Structura vitroasă în sticlele pe bază de SiO_2 este dependentă de concentraţia şi adiţia ionilor alcalini (în general modificatori de reţea) care provoacă accentuarea legăturilor π în Si—O (nepuntaţi); prin efecte de disproporţionare a legăturilor se produce drept consecinţă micşorarea unghiului Si—O— Si din punte şi prin aceasta rigidizarea structurii într-o anumită măsură.

Scanned with OKEN Scanner

3.5. STRUCTURA LICHIDELOR SILICATICE ȘI OXIDICE

3.5.1. EVOLUȚIA CONCEPTELOR ASUPRA STRUCTURII LICHIDELOR

Primele studii cantitative ale structurii lichidelor au plecat de la considerarea lichidelor drept medii continue [46].

Laplace a obținut primele succese în îmbunătățirea tratării unui mediu continuu și interpretării unor proprietăți macroscopice ale lichidelor în termenii interacției dintre molecule. Făcînd simpla presupunere că atracția dintre două molecule este neglijabilă dincolo de un anumit domeniu finit c, el a obținut expresiile căldurilor latente de evaporare și tensiunea superficială, ca integrale implicînd funcții de interacții. Comparînd apoi valorile obținute cu cele experimentale, el a dat prima estimare a razei de influență r a moleculei.

S-a abordat astfel prima dată una din problemele fundamentale a chimiei fizice, aceea a raportării proprietăților de masă ale materiei la funcțiile care descriu interacțiile dintre molecule.

Van der Waals a extins ecuația de stare a gazelor reale la lichide pe care le consideră gaze puternic comprimate într-o perioadă în care nu existau informații asupra structurii lichidelor.

Teoriile existente astăzi în literatură, privitor la structura lichidelor, se împart în două clase principale:

Un grup de ipoteze pleacă de la descrierea structurii, de obicei simplificatoare și aproximativă, lăsînd ca răspunsul la întrebarea cum este determinată structura de proprietățile moleculare, să fie dat în funcție de cazul respectiv, Aceste teorii sînt numite teorii tip „rețea", deoarece structura propusă are adeseori asemănări cu structura rețelei regulate a solidului cristalin [47—54 în 46].

Teoriile din cealaltă clasă pleacă de la procesul prin care forțele intermoleculare determină structura, pe considerentul că o descriere matematică corectă a acestui proces, poate să conducă la ecuațiile a căror soluții să descrie structura. Teoriile din această clasă sînt numite teorii „funcții de distribuție", deoarece ecuațiile care stabilesc probabilitatea găsirii moleculelor într-o anumită configurație, implică funcții de distribuție [55—66 în 46].

Nu există nici un motiv să se presupună că unul dintre aceste moduri de abordare este mai corect sau mai fundamentat decît celălalte. Ele se bazează pe diferite moduri de descriere ale aceleeași situații și sînt într-o oarecare măsură complementare.

3.5.2. TEORII TIP „REȚEA" ALE STRUCTURII LICHIDULUI

Conceptul „rețelei" stării lichide pleacă de la descrierea unui model al structurii lichidului, noțiunea de structură are implicații diferite pentru solid, decît pentru lichid. În solid există o singură structură cristalină, puțin modificată de mișcarea termică; într-un lichid se produc continuu modificări importante ale structurii, structura avînd caracter dinamic datorită mișcărilor termice întîmplătoare ale moleculelor.

Dovezile experimentale, cum ar fi împrăștierea neutronilor lenți de către lichid, sugerează că mișcarea moleculară într-un lichid, poate fi descrisă cel puțin aproximativ de vibrațiile întrerupte de salturi întîmplătoare. Fotografiile traiectoriilor moleculare publicate de Wainwright și Adler sînt argumente considera-

Scanned with OKEN Scanner

bile în sprijinul acestei ipoteze. Se poate deci considera că, într-un interval de timp mediu, moleculele oscilează în regiuni diferite de structură sau structuri, salturile întîmplătoare ale moleculelor avînd o importanță mare pentru proprietățile de transport (difuzie de exemplu).

Datorită structurii dinamice a lichidelor, configurația lor variază continuu. De aceea pentru calculul proprietăților de echilibru sînt folosite metodele mecanicii statistice, care realizează medierea cu un factor de aproximare a tuturor configurațiilor spațiale „accesibile" moleculelor. Natura factorului de aproximare precum și semnificația noțiunii „accesibil" depinde de condițiile particulare, de exemplu dacă e considerată temperatura sau energia constantă. Utilizarea mecanicii statistice nu ține seama de dinamica sistemului de molecule.

Scopul modelului este de a furniza o clasificare convenabilă a configurațiilor accesibile moleculelor care să facă medierea cerută posibilă. Plecînd de la un model dat se pot dezvolta secvențe de aproximații matematice care conduc în final la un rezultat corect pentru lichid.

În practică, evaluarea amănunțită a acestor aproximații este deosebit de dificilă așa că pentru a obține o teorie utilizabilă este esențială alegerea unui model sau a unei structuri ideale cît mai apropiat de structura reală.

Teoriile „rețea" mai importante sînt: teoria „celulară" sau a „volumului liber" care folosește ca model o structură regulată de rețea cu toate pozițiile ocupate, teoria golurilor care folosește un model similar, dar avînd unele noduri ale rețelei neocupate, teoria „tunelului" bazată pe o structură de rețea parțial dezordonată, precum și metoda Monte Carlo [57, 66] și metoda „dinamicii moleculare" în care volumul disponibil este împărțit în mari celule conținînd mai multe molecule, medierea fiind realizată prin metode numerice directe.

Metoda „Monte Carlo"* și metoda „dinamicii moleculare" conduc la rezultate corecte cu condiția ca celulele alese să fie suficient de mari. Aceste abordări nu constituie o simplă descriere a naturii stării lichide și necesită o mare cantitate de calcul în fiecare caz individual.

Pe de altă parte, teoria „celulară" [54] și teoria „golurilor" [52] nu concordă pe deplin cu rezultatele experimentale structurale sau cu proprietățile termodinamice determinate experimental, neconcordanțe justificate prin faptul că aceste teorii descriau „starea solidă". Totuși teoria „celulară" și a „golurilor" s-a dovedit deosebit de utilă în interpretarea proprietăților lichidelor și amestecurilor lichide.

Modelul „tunelului" [53] prezintă concordanțe mai bune atît cu determinările structurale cît și cu cele termodinamice pentru lichide la densități mari. Structura parțial dezordonată considerată de modelul „tunel" pare mai aproape de structura reală decît structura regulată luată în considerare de teoria „celulară" și teoria „golurilor".

3.5.3. TEORII DE TIP „FUNCȚIE DE DISTRIBUȚIE"

Spre deosebire de teoriile rețelare, teoriile funcție de distribuție, plecînd de la ideea absenței unei structuri ordonate a lichidelor chiar la nivel molecular, consideră că „structura" unui lichid este cel mai bine descrisă de funcțiile

* Prin metode de tip Monte Carlo se înțeleg metode numerice de rezolvare a problemelor matematice cu ajutorul modelării variabilelor aleatoare și aprecierea statistică a principalelor lor caracteristici.

Scanned with OKEN Scanner

de distribuţie moleculară, care dau probabilitatea găsirii particulelor din care este format sistemul într-o anumită configuraţie particulară.

Repartizarea moleculelor aflate la distanţe diferite de o moleculă centrală în mişcare este caracterizată în cazul unui fluid unicomponent (lichid simplu) cu densitatea ρ şi temperatura T de funcţia de distribuţie radială.

Moleculele sînt distribuite în medie după o simetrie sferică în jurul moleculei alese. Numărul mediu de molecule dintr-un element de volum infinitezimal, dV, aflate la distanţa r de molecula centrală, nu este în general ρdV, deoarece prezenţa moleculei centrale perturbă poziţia moleculelor vecine.

Dacă moleculele sînt sfere rigide cu diametrul d, atunci la distanţa $r < d$ nu vor fi observate alte molecule, cînd influenţa moleculei centrale devine neglijabilă, se atinge numărul mediu ρdV în elementul de volum. Numărul mediu de molecule din volumul dV este în general $\rho g(r) dV$; $g(r)$ este funcţia de distribuţie radială şi reprezintă factorul de deviere al densităţii locale medii, $\rho g(r)$, la o distanţă r, de la densitatea fluidului în ansamblu. Funcţia de distribuţie radială este astfel o măsură a ordinii locale în vecinătatea unei molecule date. Pentru o stare de dezordine completă $r \to \infty$, $g \to 1$, iar pentru o structură ordonată $r \to 0$, iar $g \to 0$. Funcţia de distribuţie depinde de temperatură şi densitate: $g(r, \rho, T)$.

Funcţia de distribuţie radială poate fi determinată cu o aproximaţie destul de bună prin transformata Fourier a curbelor experimentale rezultate din difracţia roentgen sau neutronică, sau din calcule statistice bazate pe diferite modele cu care se aproximează structura.

Din funcţiile de distribuţie se pot deduce anumite proprietăţi termodinamice precum şi structura statică sau dinamică a unor lichide.

Prin metoda funcţiilor de distribuţie au fost studiate nu numai lichidele omogene ci şi fluide neomogene formate din molecule de diferite tipuri.

3.5.4. TEORII „HIBRIDE" — TEORIA „STRUCTURILOR SEMNIFICATIVE"

Spre deosebire de teoriile descrise mai sus care au totuşi aplicabilitate limitată, teoria „structurilor semnificative", [51] teoria macroscopică a lichidelor s-a aplicat unor lichide diferite (astfel s-au studiat lichide moleculare, ionice, individuale, ca şi amestecuri binare, ternare, polinare de lichide moleculare şi ionice).

Teoria „structurilor semnificative" porneşte de la structura cvasireţea a lichidelor la echilibrare şi presupune existenţa în lichid a trei structuri: molecule gen-solid, gen-gaz şi goluri cu dimensiuni moleculare (vacanţe fluide deosebite de cele existente în solide) şi calculează, pe baza acestei structuri, funcţia de partiţie.

Modelul preia elemente din teoriile reţelare dar şi din cele tip funcţii de distribuţie ajungînd să caracterizeze satisfăcător o serie de proprietăţi ale lichidelor în bună concordanţă cu datele experimentale (tensiuni superficiale, coeficient de dilatare termică şi de compresibilitate izotermă, tensiune de vapori, funcţii termodinamice de exces etc.).

Scanned with OKEN Scanner

3.5.5. MODELE STRUCTURALE SIMPLE, TRIUNGHIUL LUI WEYL. ABORDĂRI MODERNE PRIVIND STRUCTURA TOPITURILOR VITROGENE

Importanța structurii topiturii pentru obținerea unei substanțe în stare vitroasă a fost intuită de mult. Weyl a ales din diferitele modele structurale ale lichidelor cîteva care corespund cel mai bine cu proprietățile topiturilor și se suprarăcesc sub formă de sticle.

Modelul propus de *Frenkel* [67, 68] se bazează pe așa-numita teorie a golurilor, elaborată de același autor a cărei valabilitate a fost dovedită în decursul timpului de numeroși cercetători. Conform acestei concepții, pe măsura creșterii temperaturii, agitația termică a particulelor constitutive (atomi, ioni) dintr-o rețea are ca efect apariția unor goluri prin expulzarea particulelor respective la suprafața cristalului. Un astfel de gol poate să fie ocupat de către o particulă care a părăsit nodul ocupat în rețea și care lasă în urma ei un nou gol. Golul format se comportă ca o adevărată particulă, putîndu-se deplasa printr-o rețea provocînd însă și o disproporționare a legăturilor chimice. Odată cu creșterea temperaturii, concentrația golurilor crește pînă cînd, la un moment dat, cristalul se topește, deoarece în urma disproporționării au apărut numeroase legături mai slabe decît cele din cristalul fără defecte.

Lichidul astfel format are o mare mobilitate (η mică), iar golurile deplasîndu-se frecvent dau naștere la regiuni cu concentrații mai mari de goluri (cu densitate mai mică). Regiunile cu concentrații mai mari de goluri sînt asemănătoare unor fisuri fluctuante deoarece în momentul imediat următor se închid și apar într-o regiune învecinată. Din această cauză Weyl numește acest tip de lichide, „fisurate". Din cauza marii mobilități, la răcire, particulele se pot rearanja cu ușurință în rețele, ca urmare asemenea lichide nu pot fi suprarăcite pentru a forma sticle, modelul descris corespunzînd satisfăcător pentru metale și săruri topite de tipul halogenurilor.

Modelul J. D. Bernal denumit „lichid fără defecte" [69]. Spre deosebire de tipul de lichid Frenkel, lichidul de tip Bernal rezultă din topirea unui cristal cu o concentrație mică de defecte. Topirea are loc nu datorită disproporționării legăturilor chimice, ci datorită creșterii energiei termice a sistemului care depășește, la un moment dat, energia medie a legăturilor chimice. Dispariția simetriei și periodicității se produce din cauza unor variații minime în simetria elementelor structurale, de exemplu în urma faptului că un număr foarte mic de atomi își modifică coordinarea. Un astfel de lichid are η ridicată în apropierea temperaturii de topire și deci elementele structurale întîmpină dificultăți mari în procesul de ordonare. Suprarăcirea se face cu ușurință și topitura poate fi obținută sub formă de sticlă. Se consideră că SiO_2 topit are o structură asemănătoare modelului Bernal, fiind un lichid cu o η mare, chiar la 2 000 °C.

Modelul Stewart [70] corespunde unor lichide care conțin agregate structurale complexe ca formă și variate ca dimensiuni. Ele rezultă din topirea unor cristale în care există legături chimice de mai multe tipuri și tării. De obicei, în interiorul moleculelor, particulele sînt menținute prin legături chimice intense, iar moleculele între ele se leagă prin forțe mai slabe. E ușor de înțeles că pe măsură ce crește energia termică a sistemului cedează mai întîi legăturile mai slabe care determină astfel și valoarea temperaturii de topire. Legăturile din interiorul moleculei rezistă adesea la temperaturi cu sute de grade mai ridicate decît temperatura de topire. Aceste agregate de particule formează „roiuri" adică se grupează în anumite moduri, influențînd sensibil proprietățile

Scanned with OKEN Scanner

lichidului. Ţinînd seama că în general aceste agregate nu sînt sferice, în anumite condiţii ele se orientează după o direcţie preferenţială, determinată de curgerea lichidului sau tragerea sub formă de fire. În asemenea situaţii, agregatele trebuie să se orienteze în aşa fel, încît dimensiunea cea mai mare să fie paralelă cu direcţia de curgere sau tragere. Existenţa unei astfel de orientări a fost demonstrată în sticlele fosfatice şi boratice. Din aceste motive Weyl numeşte lichidele Stewart „lichide orientabile".

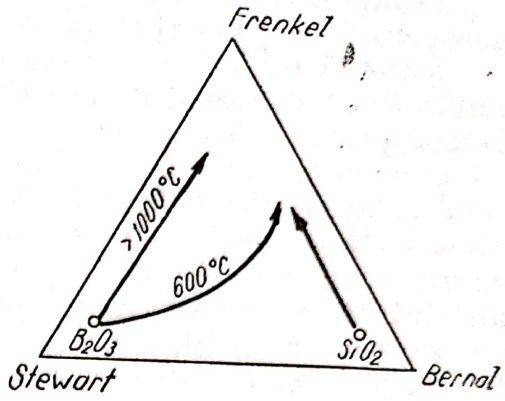


Fig. 3.14. Triunghiul Weyl [71].

Din cauza formei complicate şi a dimensiunilor mari ale agregatelor structurale, lichidele Stewart au η mari în apropierea temperaturii de topire, agregatele complicate se deplasează greu şi nu se pot ordona în reţele decît în condiţii speciale.

Dispunînd aceste modele care reprezintă nişte structuri limită în vîrfurile unui triunghi echilateral, Weyl reprezintă structura concretă a unei topituri printr-un punct în interiorul acestui triunghi fig. (3.14).

3.5.6. FORMAREA STRUCTURII POLIMERE A LICHIDELOR SILICATICE

Înţelegerea mai profundă a structurii topiturilor a început să se contureze odată cu acceptarea naturii lor polimere.

Unii din primii care au adus argumente privind structura polimeră a topiturilor a fost Stevels. Notînd cu x numărul de atomi de oxigen nepuntaţi pentru un atom de siliciu, prin y numărul de atomi de oxigen puntaţi pentru un atom de siliciu, cu R raportul O/Si, el a stabilit pentru silicaţi şi fosfaţi relaţiile:

$$O_{np} = x = 2R - 4\,;\; O_p = y = 8 - 2R\,;\; O_{np} + O_p = x + y = 4$$

Tabelul 3.2

Compusul	O_p	O_{np}	R
SiO_2	4	0	2
$Na_2Si_2O_6$ P_4O_{10}	3	1	2,5
Na_2SiO_3, $NaPO_3$	2	2	3
$Na_4P_2O_7$	1	3	3,5
Na_2SiO_4 Na_3PO_4	0	4	4

În tabelul 3.2 sînt prezentate pentru cîţiva fosfaţi şi silicaţi valorile acestor mărimi.

Se consideră că bisilicatul trebuie să aibă o structură bidimensională ca şi P_2O_5. Depolimerizarea totală se atinge la compoziţia ortofosfatului şi ortosilicatului cînd $O_{np} = 4$ iar $O_p = 0$, O_p fiind un indicator al gradului de polimerizare.

Pentru sticlele fosfatice, obişnuit O_p are valori între 1 şi 2, iar pentru cele silicatice între 3 şi 3,4, indicînd un grad de polimerizare mai ridicat la acestea din urmă. Din aceste date se desprinde ideea că structura este alcătuită dintr-un amestec de polimeri ai căror dimensiuni şi concentraţie depind de compoziţie dar şi de cinetica procesului de răcire.

Scanned with OKEN Scanner

Legitatea distribuţici polimerilor după greutatea moleculară, funcţie de compoziţie, i-a preocupat pe numeroşi cercetători.

Astfel Van Wazer şi colab. au elaborat două modele probabilistice pe baza a două ipoteze iniţiale simplificatoare pentru rezolvarea distribuţiei polimerilor pentru sticlele fosfatice.

Compoziţia polimeră a sticlelor fosfatice este de mult cunoscută.

În cazul silicaţilor primele date experimentale care demonstrează pe o cale directă existenţa polimerilor le-a publicat Lentz în 1904 [7] care prezintă pentru sticle din sistemul $SiO_2—Na_2O$ funcţie de raportul Na/Si distribuţia siliciului în diferite specii de polimeri. Astfel, pentru valori ale raportului sub 1 predomină net polimerii superiori. Rezultatele sînt confirmate de Kolb şi Hansen [7], care aplicînd metoda la sticla de cuarţ, au găsit preponderent polimerii superiori şi numai urme de tetramer. Se remarcă depolimerizarea structurii odată cu creşterea raportului Na/Si.

Datele experimentale care demonstrează teoria polimeră, deşi puţine la număr în cazul sticlelor silicatice au fost completate cu abordări teoretice ale structurii acestor sticle prin prisma teoriei polimere.

Prin prisma teoriei polimere a sticlelor se poate considera că spre vîrful B al triunghiului lui Weyl se plasează topiturile polimerilor tridimensionali cu punţi, avînd energii de legătură ridicate (fig. 3.14).

În domeniul vîrfului S se plasează polimerii bidimensionali şi liniari care în stare solidă au cel puţin două feluri de legături, din punct de vedere al energiei de legătură, iar în topituri formează agregate de diferite forme şi dimensiuni. În regiunea vîrfului F se plasează topiturile de tipul ortosilicaţilor, în care anionii sînt reduşi la dimensiunea elementului structural de bază (tetraedru), iar legăturile ionice sînt predominante. Odată cu creşterea concentraţiei oxizilor alcalini şi alcalino-feroşi, macroanionii ce se formează se fragmentează treptat, structura tinzînd spre vîrful F.

Această teorie permite înţelegerea felului în care are loc formarea structurii topiturii prin dezordonarea structurii solidului, datorită cunoaşterii polimerului şi a naturii legăturilor chimice ale acestuia.

Pornind de la un polimer tridimensional există un număr redus de posibilităţi de dezordonare a structurii.

Evident, odată cu creşterea temperaturii se produce o creştere a numărului defectelor structurale de diferite tipuri după legi exponenţiale.

Datorită tăriei legăturilor defectele de tip Schotky şi Frenkel sînt puţin probabile şi de aceea numărul defectelor structurale este mic şi creşte lent cu temperatura. Totuşi, datorită distribuţiilor maxwelliene a energiei cinetice a particulelor chiar legăturile puternice se pot rupe, ducînd la apariţia defectelor.

După MaKinnis şi Sutton [73], ruperea legăturilor se produce la temperaturi cu 120—150°C peste temperatura lichidului.

Ca urmare vor apărea (după Weyl) [71] unele centre E şi D, adică grupări de tetraedri cu deficit sau exces de e^-. Cu creşterea temperaturii se poate produce şi o pierdere de oxigen din structură, mai ales cînd se lucrează în atmosferă reducătoare, astfel că structura s-ar putea exprima mai corect prin $SiO_{2-x}\ (e_2)_x$.

Alte tipuri de defecte pot apărea prin modificarea numărului de tetraedre dintr-un ciclu (nu 6 ca de obicei) sau prin modificarea coordinării siliciului.

Dar dezordonarea se produce mai ales prin variaţia în limite largi a unghiurilor Si—O—Si.

Scanned with OKEN Scanner

Faptul că în topitură se păstrează structura tridimensională se traduce și prin vîscozitatea ridicată a topiturii. Topitura de SiO_2 este deci o topitură de tip Bernal.

Ținînd seama de toate acestea este ușor de înțeles tendința redusă de cristalizare a acestor sticle cu atît mai mult cu cît vîscozitatea crește mai mult.

Introducerea alături de SiO_2 a ionilor oxizilor alcalini produce depolimerizarea structurii tridimensionale înspre straturile disilicatice și lanțurile metasilicatice.

Pant și Cruikshank [72] au precizat structura formei de temperatură înaltă (peste 700°C) a $Na_2Si_2O_5$ formată din straturi încrețite (structuri bidimensionale formate din cicluri de 6 tetraedri a cărei formulă generală este $[Si_2O_5]_n^{2n-}$ Straturile sînt solidarizate prin atomii de Na care includ în sfera lor de coordinare atomi din ambele structuri. (Numărul de coordinare al Na e 5). Se poate considera că bisilicatul de sodiu rezultă prin unirea lanțurilor de metasilicat din loc în loc prin punți de oxigen. Cînd concentrația ionului alcalin crește, se rup punțile dintre lanțuri punîndu-se în libertate polimeri liniari.

Structura silicaților prezentați mai sus fac posibilă înțelegerea fenomenelor care se produc la topire. Cu creșterea temperaturii cedează, cu mult înaintea legăturilor Si—O, legăturile datorate coordinării ionilor de Na care, așa cum a arătat Müller [7], pot fi privite ca și niște interacțiuni de dipoli.

Prin ruperea acestor legături, straturile bisilicatului și lanțurile metasilicatului devin mobile, conferind totuși o vîscozitate ridicată datorită structurii polimere.

Cu creșterea temperaturii, pe lîngă defectele structurale întîlnite la lichide SiO_2, are loc fragmentarea și înfășurarea polimerilor.

Ruperea legăturilor duce la modificarea elementelor structurale, în general deformarea foilor de tetraedre. Cu creșterea temperaturii, se produce și o depolimerizare care lasă însă valențe libere active, gata să se recombine cînd nivelul energiei termice scade.

Încrețirea, înfășurarea și în general deformarea foilor de tetraedre este posibilă datorită mobilității legăturilor prin punți σ simple.

În cazul lanțurilor intervine și o altă proprietate a legăturilor simple, posibilitatea rotației elementelor structurale în jurul axei acestor legături. Datorită unghiurilor dintre cele două legături ale punții, rotația în jurul unei porțiuni de lanț duce la îndoirea lanțului cu un unghi care depinde de unghiul punții și unghiul de rotație. Prin îndoirea unui lanț apar diferite defecte structurale, prin deformarea unor lanțuri învecinate. Deformarea va fi cu atît mai accentuată cu cît lanțul este mai lung și compoziția chimică mai complexă.

Pornind de la aceste elemente simple putem afirma că topiturile sînt alcătuite din elemente structurale polimere variate și complicate.

În acest fel este posibilă și înțelegerea reacțiilor care au loc la topirea unui amestec de bioxid de siliciu și oxizi alcalini sau alcalino-pămîntoși prin atacul structurii tridimensionale a granulelor de siliciu de către oxizii alcalini și detașarea tetraedrilor sau a lanțurilor de tetraedri exteriori (mai labilizați). Astfel, într-un stadiu inițial, topitura este un amestec complex de anioni, de la macroanioni tridimensionali și fragmente bidimensionale de bisilicați la lanțuri mai lungi sau mai scurte de metasilicați.

Distribuția anionilor alcalini, la un moment dat, în topitură este determinată de două tendințe contrarii, pe de o parte tendința de uniformizare, prin difuzie, a concentrației ionilor alcalini și pe de altă parte, tendința lor

Scanned with OKEN Scanner

de a ocupa pozițiile cele mai stabile în structură. La creșterea temperaturii, deși difuzia se intensifică și se produce ruperea a tot mai numeroase legături, echilibrul se restabilește prin condensări și formarea unor lanțuri mai lungi.

Astfel în timp, sub influența temperaturii, structura topiturii evoluează treptat către echilibrul chimic și structural.

Felul în care variază vîscozitatea topiturilor cu temperatura sugerează ideea proceselor structurale reversibile. Încă din 1927, Berger [74] a explicat variația vîscozității printr-un proces de polimerizare-depolimerizare.

3.5.6.1. *DISTRIBUȚIA POLIMERILOR IN TOPITURĂ*

Pentru cunoașterea structurii topiturii, este necesară cunoașterea distribuției polimerilor cu diferite mase moleculare.

Metodele pentru calcularea distribuției polimerilor s-au dezvoltat simultan cu obținerea primelor date experimentale.

Deși există dificultăți determinate de solubilitatea scăzută în cei mai mulți agenți obișnuiți și de tendința acidului silicic de a se transforma în gel; s-au dezvoltat atît metode cromatografice cît și alte metode de studiu, ca metoda studiului potențiometric a descompunerii silicatului cu acid clorhidric sau studiul reacției dintre silicat și acidul molibdenic etc. Pe măsură ce datele experimentale s-au acumulat, ele au dovedit că procesul este mult mai complex decît procesele folosite în calcul.

Una dintre primele încercări de a obține informații, prin calcul, asupra distribuției polimerilor în sticlă a fost cea a lui Lacy [7] care a stabilit un model statistic, oferind o imagine interesantă structurii sticlei, arătînd că funcție de compoziție se pot întîlni tetraedre SiO_4 cu 0, 1, 2, 3, 4, atomi de oxigen nepuntați.

Probabilitatea ca un atom de oxigen dintr-un tetraedru să fie nepuntat se exprimă prin

$$p = \frac{2(R-2)}{4}\,;\quad R = \frac{\text{număr de atomi de oxigen}}{\text{număr de atomi de siliciu}}$$

Lacy a calculat probabilitățile respective pentru diferite valori ale lui R (tabel 3.3)

Tabelul 3.3

Probabilitatea ca un grup SiO_4 să conțină atomi de oxigen nepuntați

Compusul	R	Numărul de atomi de oxigen nepuntați: 0	1	2	3	4
		Probabilitatea				
		$(1-p)^4$	$4p(1-p)^3$	$6p^2(1-p)^2$	$4p^3(1-p)$	p^4
SiO_2	2,0	1,000000	—	—	—	—
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	2,5	0,316406	0,421876	0,210936	0,046876	0,003906
$Na_2O \cdot SiO_2$	3,0	0,062500	0,250000	0,375000	0,250000	0,062500
$2Na_2O \cdot SiO_2$	4,0	—	—	—	—	1,000000

Scanned with OKEN Scanner

Omiţînd tetraedrele cu patru atomi nepuntaţi pentru care probabilităţile sînt foarte mici, $R < 3$, rezultă că în structura polimerilor se pot găsi patru tipuri de tetraedre ca elemente de construcţie la care au fost imaginate probabilităţile de combinare a acestora, ţinînd seama de anumite reguli de selecţie. Rezultă un tablou structural deosebit de complicat (deşi nu sînt luate în considerare decît o parte din probabilităţile de combinare a maximum 8 tetraedre) dependent de temperatură. Odată cu creşterea temperaturii, din structura polimeră „gen reţea", stabilă la temperaturi joase, se desprind anioni mai mici a căror concentraţie şi fragmentare cresc. La răcire are loc un fenomen invers.

Echilibrul dinamic dintre diferite formaţii polimere tinde ca, la temperaturi ridicate, să asigure o distribuţie cît mai dezordonată a atomilor de oxigen nepuntaţi.

O altă metodă teoretică de investigare a topiturilor silicatice a fost dezvoltată de Masson, pornind de la teoria generală a polimerilor (dezvoltată în special de Flory).

Se presupune că în topitură are loc o reacţie de condensare de forma:

$$M_2SiO_4 + M_{x+1}Si_xO_{3x+1} = M_{x+2}Si_{x+1}O_{3x+4} + MO$$

Masson şi colaboratorii săi au folosit două ipoteze simplificatoare: conform primei ipoteze în topitură există numai lanţuri liniare, cea de a doua ipoteză admite existenţa lanţurilor ramificate. Structurile ciclice sau reţelare sînt excluse, teoria fiind astfel aplicabilă numai în topiturile mult mai bazice decît cele metasilicatice.

Se aplică legea Temkin care, în forma ei cea mai simplă, afirmă că dacă o topitură binară conţine M^{2+} cationi şi O^{2-}, $[SiO_4]^{4-}$, $[SiO_2O_7]^{6-}$ etc. anioni, atunci activitatea oxidului MO este:

$$a_{MO} = N_{O^{2-}}$$

Folosind constanta de echilibru a reacţiei ei au stabilit că pentru lanţurile liniare distribuţia este dată de:

$$N_x = \left[\frac{1}{1+a_{MO}/K_{11}(1-a_{MO})}\right]^{x-1}\left[\frac{1}{K_{11}/a_{MO}+1/(1-a_{MO})}\right]$$

Pentru lanţurile ramificate, expresia corespunzătoare este:

$$N_x = \frac{(3x)!}{(2x+1)!\,x!}\left[\frac{1}{1+3a_{MO}/K_{11}(1-a_{MO})}\right]^{x-1}\left[\frac{1}{1+K_{11}(1-a_{MO})/3a_{MO}}\right]^{2x+1}(1-a_{MO})$$

Teoria lanţurilor lineare este în concordanţă cu datele experimentale pentru topiturile $CaO-SiO_2$ şi $NiO-SiO_2$.

Pentru alte sisteme binare este verificată teoria lanţurilor ramificate. Gaskell [75] confirmă aplicabilitatea acestei teorii pentru topiturile ortosilicatice. Folosind metoda Masson, Baltă a calculat distribuţia polimerilor în compoziţiile bazice ($NSiO_2 > 0{,}5$) pentru sistemele $PbO-SiO_2$, $CaO-SiO_2$ şi Na_2O-SiO_2.

Pentru studiul topiturilor mai puţin bazice, Pretnar [77] a presupus că de la $x = 5$ tetraedrele nu mai formează lanţuri ci anioni complexi, cu o structură asemănătoare cristobalitului.

Scanned with OKEN Scanner

El definește gradul de polimerizare P, ca raportul sumei legăturilor tetraedrilor incluși în polimer la numărul total ($2n\mathrm{SiO_2}$) de legături teoretice posibile dintre tetraedrii:

$$P = \Sigma f_x n_x / 2n\mathrm{SiO_2} \text{ în care}$$

n_x este numărul de moli a unei specii date de polimer și f_x este numărul de legături între tetraedrii care formează acest polimer. Se poate astfel calcula distribuția unui polimer în funcție de conținutul de SiO_2.

O abordare recentă este cea a lui Kapoor ș.a. [78] care a dezvoltat o metodă bazată pe termodinamica statistică a amestecurilor. Într-o formă generală constanta de echilibru a reacției este

$$K = [q_{O^{2-}} \times q_{O^0}/q^2_{O^-}] \exp(2W/RT)$$

în care q este funcția de distribuție a speciilor (exprimată în atomi de oxigen) și W este energia de formare a O^-.

P. Baltă și E. Baltă [7] au stabilit o relație între constanta de echilibru și potențialul de ionizare al cationilor prezenți în sistem:

$$\log K_{1x} = \mathrm{a}\, P_i - b$$

în care a și b sînt constante, iar P_i este potențialul în eV.

Simplitatea acestei metode permite determinarea rapidă a constantei de echilibru în cazul sistemelor în care nu există rezultate experimentale.

3.5.7 CALCULAREA PROPRIETĂȚILOR STICLEI TOPITE ÎN FUNCȚIE DE DISTRIBUȚIA POLIMERILOR PRIN APLICAREA MODELULUI SFERELOR RIGIDE

Pentru calcularea proprietăților sticlei topite s-a apelat la posibilitățile oferite de teoria „sferelor rigide". Conform acesteia particulele constituente ale lichidelor simple sînt asimilate unei sfere și pe baza acestui model s-a elaborat o ecuație de stare,

$$PV/RT = 1 + Y + Y^2/(1 - Y)^3 \text{ în care } Y = \pi a^3 N/6V$$

a este diametrul sferei rigide, N numărul Avogadro, iar V, volumul molar.

Această ecuație permite deducerea unor corelații între diametrul sferelor rigide și unele proprietăți ale lichidului respectiv.

Astfel, coeficientul de dilatare termică se obține din relația

$$\alpha = (1 - Y^3)/T(1 + 2Y)^2$$

compresibilitatea:

$$\beta = V(1 - Y)^4/RT(1 + 2Y)^3$$

pentru tensiunea superficială:

$$\sigma = \frac{RT}{4\pi a^3}\left[\frac{12Y}{1-Y} + \frac{18Y^2}{(1-Y)^2}\right] = \frac{P_a}{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Teoria a fost aplicată cu rezultate interesante și la lichide complexe, la topituri fosfatice și silicatice de către Boyer și Fray [79].

Ideea nouă datorată lui Baltă [80] constă în utilizarea teoriei sferelor rigide ținînd seama și de distribuția polimerilor. Prima problemă este determinarea diametrului sferelor rigide ce compun topitura. S-au construit modele spațiale ale moleculelor SiO_4Na_4; $Si_{16}O_{18}Na_{12}$ și $Si_{12}O_{33}Na_{18}$, folosind bile de polistiren expandat cu raze proporționale cu razele covalente ale atomilor de Si, O și cu raza ionică a Na (1Å = 1,5 cm). S-a considerat că moleculele cu mai mult de 5 atomi de Si conțin cicluri de 6 atomi, cele mai stabile, deși pot exista și altfel de cicluri. Unghiurile s-au considerat cu valoarea medie de 140°, cu excepția ortosilicatului care poate fi considerat sferic, celelalte molecule au formă apropiată de cea a unui elipsoid. Ținînd seama de izomerii posibili, diametrul s-a considerat axa mare a elipsoidului. Prin măsurători directe sau prin interpolare a fost determinat diametrul mare al anionilor.

Ținînd seama de natura legăturii chimice în sticle, diametrul sferelor rigide s-a determinat pe baza a trei ipoteze:

1. Se consideră anionii solvent, iar cationii solvat

$$a_{x(1)} = \frac{d_x + 2h_{Na}}{2}$$

unde d_x — este diametrul anionului măsurat pe model sau prin interpolare.

2. La fel, considerînd oxigenul ionic, deci diametrul anionului include raza ionică a acestei specii de oxigen.

3. Neglijînd cationii foarte mici,

$$a_{x(3)} = 2d_x/2$$

Pentru calcularea proprietăților este necesară determinarea lui Y.

Volumele molare s-au calculat pentru densitățile de la 1400°C corespunzătoare topiturilor de compoziția respectivă, obținute prin interpolarea datelor publicate de Tieckle [116].

S-a considerat că anionii sînt stabili în sticlă și se dilată ca niște solide și coeficientul de dilatare se determină dintr-o formă aditivă simplă și apoi diametrul dilatat al fiecărei sfere rigide la 1400°C. Rezultă Y la 1400°C.

S-a calculat apoi α_{1400} pentru fiecare specie de polimeri. Coeficientul α_{1400} al sticlei s-a determinat dintr-o medie ponderată, conform distribuției polimerilor. S-a considerat pentru simplificare o moleculă de o anumită specie în contact numai cu molecule de aceeași specie.

media ponderată: $$\alpha = \frac{\sum_{x=1}^{x_i} \alpha_x p_x c_x}{\sum_{x=1}^{x_i} p_x c_x}$$

p_x — concentrația speciei x în procente gravimetrice

c_x — concentrația în procente molare

Rezultatele obținute pe baza tuturor celor trei ipoteze sînt satisfăcătoare

$\alpha_1 = 27{,}6 \cdot 10^{-5}\ °K^{-1}$

$\alpha_2 = 18{,}4 \cdot 10^{-5}\ °K^{-1}$

$\alpha_3 = 12{,}4 \cdot 10^{-5}\ °K^{-1}$

α_3 este identică cu valoarea experimentală.

Plecînd de la aceste ipoteze, Baltă a stabilit influența distribuției polimerilor asupra proprietăților sticlelor, arătînd că această influență este considerabilă mai ales la începutul topirii.

3.6. *TEORII PRIVIND STRUCTURA STICLELOR OXIDICE*

Izotropia sticlelor a făcut ca acestea să fie considerate sisteme omogene, atît la nivel macroscopic, cît și microscopic, dar de circa 150 de ani cercetătorii au ajuns la concluzia, din considerente teoretice, aducînd și dovezi experimentale, că sticlele nu sînt omogene la nivel microscopic ci conțin „agregate" sau „molecule" care pot atinge dimensiuni coloidale (Faraday, Le Chatelier, Bary, Mendeleev etc).

În decursul timpului datorită perfecționării mijloacelor de investigație s-au formulat concepții noi asupra structurii sticlei.

Unul din modelele care au avut și au o largă circulație în rîndul specialiștilor este cel elaborat de Zachariasen în 1932, [82] cunoscut sub numele „teoria rețelelor spațiale dezordonate". Inițial modelul aborda sticla de SiO_2, dar ulterior a fost extins și la alte sticle. În esență, se consideră că în sticle există rețele tridimensionale ca și în cristale, cu deosebirea că lipsește ordinea la distanță, caracteristică rețelei cristaline care determină periodicitatea și simetria rețelei. În rețeaua vitroasă, ordinea la distanță nu există datorită asimetriilor, golurilor, deformațiilor în aranjamentul elementelor structurale (fig. 3.15).

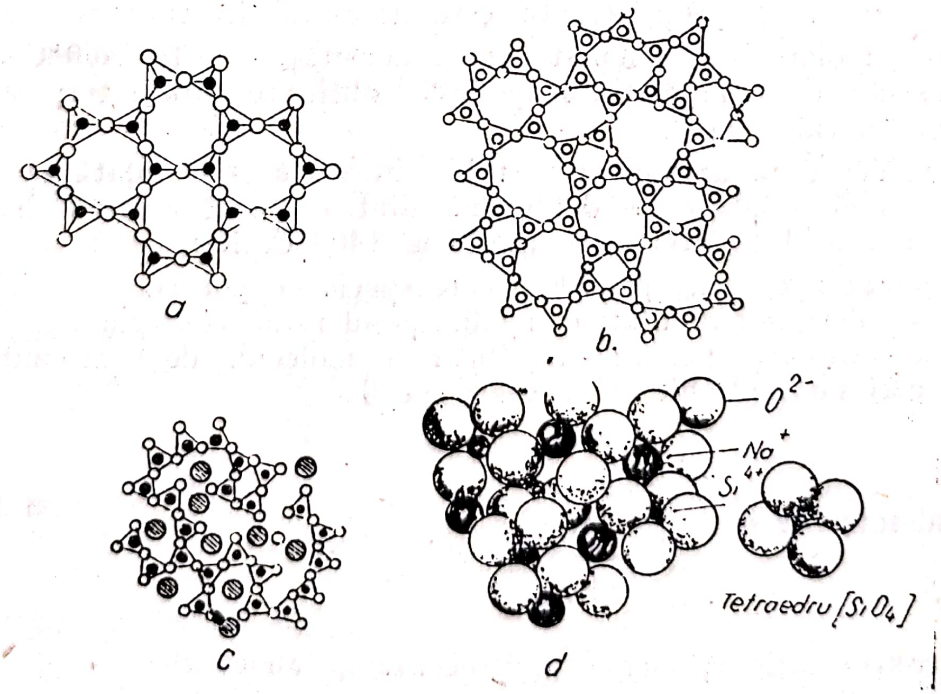


Fig. 3.15. Structuri cvasiordonate. Zachariasen [82].

Eterogenitatea structurală la sticle explică cu mai multă ușurință anomaliile variației proprietăților cu compoziția.

Dovezi experimentale în sprijinul teroiei lui Zachariasen au fost aduse chiar în perioada elaborării teoriei. Astfel, Warren și colaboratorii prin determinări röntgenografice au reușit să stabilească faptul că distanțele dintre diferitele straturi de ioni din sticla de SiO_2 sînt aproape egale cu cele din rețeaua cristalină. De asemenea, s-a putut stabili că numărul de coordinare al siliciului este același ca și în cristale (fig. 3.16). Aceste rezultate au fost considerate dovezi sigure în sprijinul teoriei lui Zachariasen deși chiar Warren arăta că acestea s-ar putea potrivi și cu alte modele structurale [83].

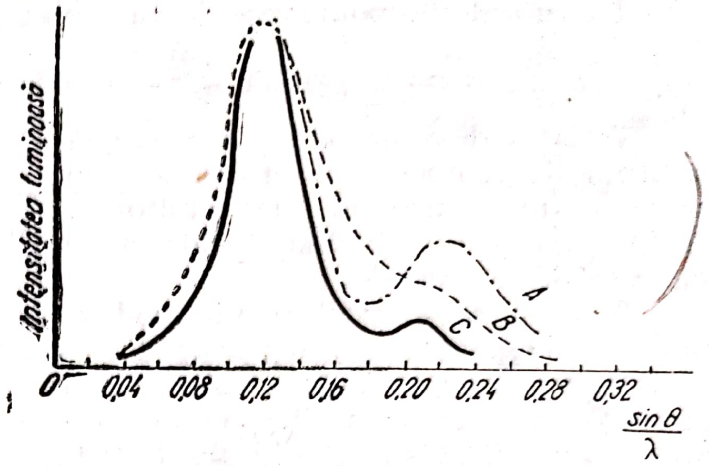


Fig. 3.16. Verificarea roentgenografică a unei rețele cvasicristaline la sticle de silice. Warren [83]. A—B — ipoteze de calcul; C — curba experimentală.

Începînd din anul 1951, profesorul Șerban Solacolu și colaboratorii săi [15] au studiat sistematic proprietățile sticlelor industriale de tipul zgurei de furnal înalt granulate avînd ca bază teoretică heterogenitatea fazală a sticlelor, determinate de apartenența la diferitele parageneze de echilibru termic.

Folosind microinterferometrul de polarizare, care permite determinări ale indicelui de refracție (n_D) cu o precizie de 3—5 unități la a șaptea zecimală, au fost aplicate la unele sticle de silice și la unele sticle silico-sodice, în domeniul de temperaturi 50—300 °C.

La sticla de silice, indicele de refracție variază cu temperatura (fig. 3.17), stabilindu-se o curbă discontinuă cu treceri bruște pe paliere, în intervalele 85—120 °C, 145—165 °C, 180—220 °C.

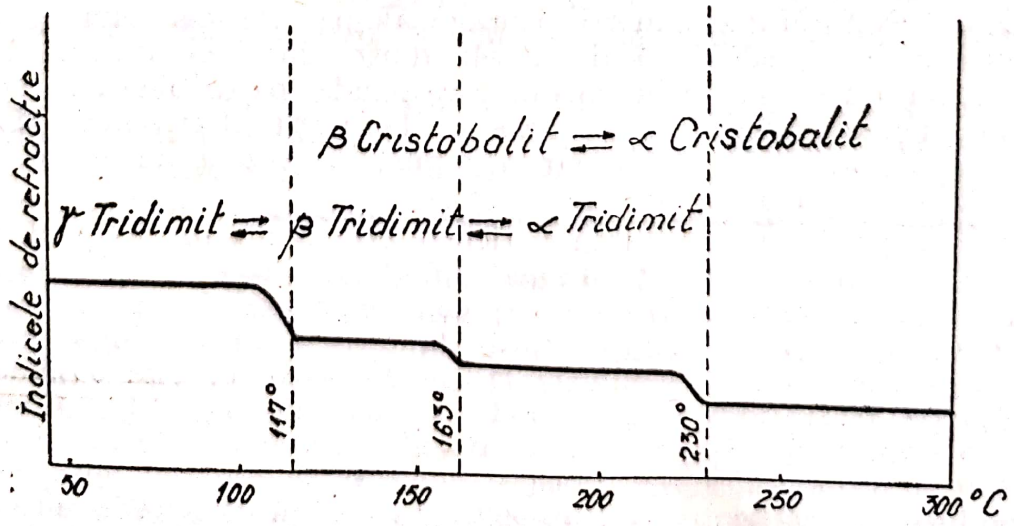


Fig. 3.17. Variația indicelului de refracție a sticlei de cuarț.

Transformările polimorfe ale cuarțului cristalin au loc după cum urmează:

$$\gamma\text{-tridimit} \underset{}{\overset{117^\circ C}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-tridimit} \overset{163^\circ C}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-tridimit} \quad \beta\text{-cristobalit} \overset{230^\circ C}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-cristobalit}$$

Variația discontinuă a indicelui de refracție la sticla de silice, în anumite domenii de temperatură, arată schimbări ale structurii vitroase, ceea ce face să se admită existența mai multor stări polimorfe ale structurilor vitroase. Aceste transformări polimorfe ale structurilor vitroase coincid în bună măsură cu cele de la cristale.

Trecîndu-se la sticlele silico-sodice s-a constatat că, variația discontinuă a indicelui de refracție se menține, dar cantitativ efectul variației scade cu conținutul de Na_2O și dispare la sticlele cu un conținut mare de Na_2O. Aceasta înseamnă că transformările polimorfe se referă numai la cvasistructura de SiO_2 liber și că pe măsură ce crește cantitatea de Na_2O se mai formează o cvasistructură de silicat de sodiu, care nu are transformări polimorfe. Prin prezența a două feluri de faze vitroase, adică cea aferentă SiO_2 liber, alături de cea aferentă silicatului de sodiu, este pusă în evidență eterogenitatea structurii.

Gradul de agregare a structurilor vitroase este funcție de tratamentul termic, iar variația indicelui de refracție este, la rîndul său, funcție de aceiași factori.

Teoria rețelelor spațiale dezordonate nu este compatibilă cu existența compușilor chimici în sticle, deoarece consideră că ceilalți cationi introduși alături de SiO_2 se distribuie statistic în golurile rețelei spațiale. Ea nu are o valabilitate atît de generală cum s-a crezut, deoarece au fost evidențiate sticle care nu permit formarea unor rețele spațiale, ceea ce demonstrează că rețeaua spațială dezordonată nu este o condiție esențială pentru obținerea sticlei. Modelul lui Zachariasen nu este general valabil dar este util în reprezentarea unor structuri de sticle simple, cum ar fi cea de SiO_2.

Un alt model referitor la structura sticlelor, mai puțin discutat a fost cel al „vitronilor", elaborat de L. V. Tilton, în 1957 [84], pentru sticla de SiO_2 și reluat de H. Robinson [85]. El a pornit de la faptul cunoscut că nu există rețele cristaline cu simetrie pentagonală, deoarece un element structural cu această simetrie nu poate forma rețele infinite. La o anumită distanță, simetria pentagonală provoacă deformarea rețelei și dispariția ordinii la distanță. Tilton postulează existența în sticle a unor elemente structurale formate din tetraedri dispuși conform unei simetrii pentagonale pe care le-a numit „vitroni". El a demonstrat prin calcul că distanțele dintre diferitele straturi de atomi ce înconjoară un ion de siliciu în vitroni corespunde foarte bine cu cele determinate prin metoda distribuției radiale a densității electronilor. Modelul a fost preluat și de alți cercetători dar nici pînă în prezent nu a fost sprijinit de argumente experimentale directe.

O altă teorie privitoare la structura sticlelor este cea a lui J. D. Mackenzie, „teoria ionică" cum ar putea fi numită luînd în considerare o serie de proprietăți care depind direct de structură (η, conductivitate electrică) și analizînd comparativ variația lor cu temperatura, la sticlele topite simple, la sticle binare și la sărurile topite, el ajunge la concluzia că nu este posibilă interpretarea lor pe baza unui singur model structural (fig. 3.18). Compoziția sticlei are o importanță esențială determinînd structura topiturii și a sticlei rigide și deci și proprietățile acestora (tabelul 3.4).

Referindu-se la sticlele pe bază de SiO_2 se constată că pînă la un conținut de circa 10% oxizi alcalini, ele se comportă în stare topită ca niște lichide

neionice. Predomină influența rețelei spațiale de $[SiO_4]$ care este imaginată conform teoriei rețelelor spațiale dezordonate alături de care pot exista anioni mari de tipul $[Si_{32}O_{68}]^{8-}$, $[Si_{24}O_{51}]^{6-}$.

Pe măsură ce concentrația oxizilor alcalini crește, rețeaua de $[SiO_4]$ se fragmentează din cauza ruperii unora din punțile de oxigen, formîndu-se anioni mai mici. Se presupune formarea unor oxianioni ai acizilor polisilicici ca lanțuri sau ca inele. Presupunerea pare verosimilă dacă se are în vedere faptul că în silicații cristalini au fost decelați roentgenografic astfel de oxianioni.

La concentrații de oxizi alcalini de peste 10% pînă la ~33% (corespunzător $Na_2O \cdot 2SiO_2$) în topituri trebuie să existe x fragmente de rețea de SiO_2 vitros precum și oxianioni silicici sub formă de inele.

Metalele alcaline sub formă de ioni au o mare mobilitate care crește cu creșterea temperaturii, deplasîndu-se printre golurile existente între elementele structurale orientate în mod dezordonat. La ~50% oxizi alcalini (corespunzînd $Na_2O \cdot SiO_2$), elementele structurale predominante sînt ioni sub formă de inele mici, iar la ~66% oxid alcalin (corespunzînd $2Na_2O \cdot SiO_2$) tetraedri izolați, anionii acidului ortosilicic. Această concepție permite interpretarea tuturor proprietăților topiturilor și sticlelor cu SiO_2, Mackenzie [84] îmbinînd în mod ingenios ideile esențiale din teoria rețelelor spațiale dezordonate și concepția lui Weyl asupra structurii topiturilor reușind să pună în evidență modul complex în care compoziția chimică determină structura topiturilor și sticlelor.

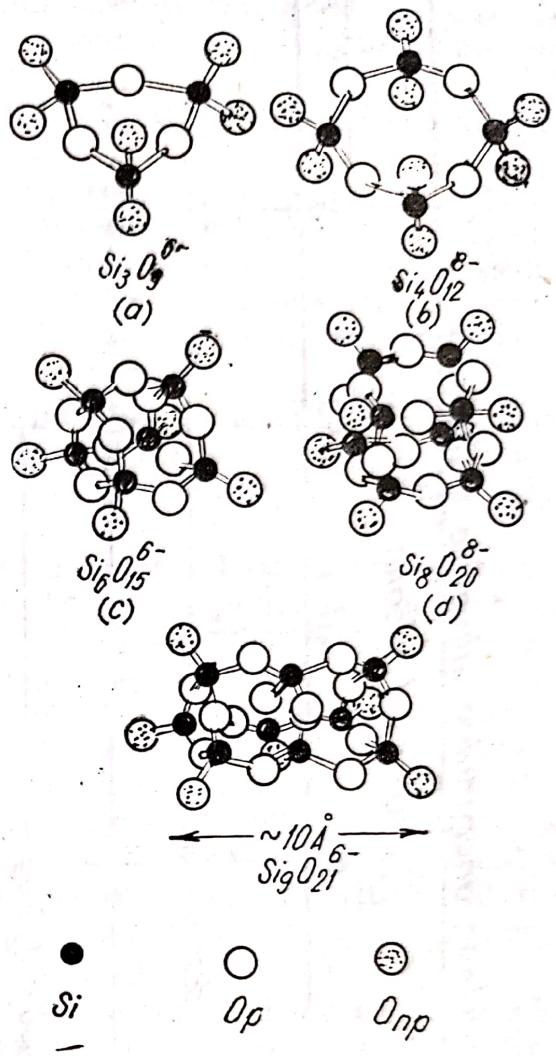


Fig. 3.18. Modele de structuri silicatice. Mackenzie [84]

Huggins, Sun și Silverman (tabelul 3.4.) prin analogie cu existența planurilor infinite în mică, a lanțurilor în piroxeni, a inelelor (wollastonit) și oxianioni (thorcitit) din silicații alcalini au considerat prin analogie că sticlele binare au structură dependentă de compoziție putînd forma planuri, lanțuri, inele.

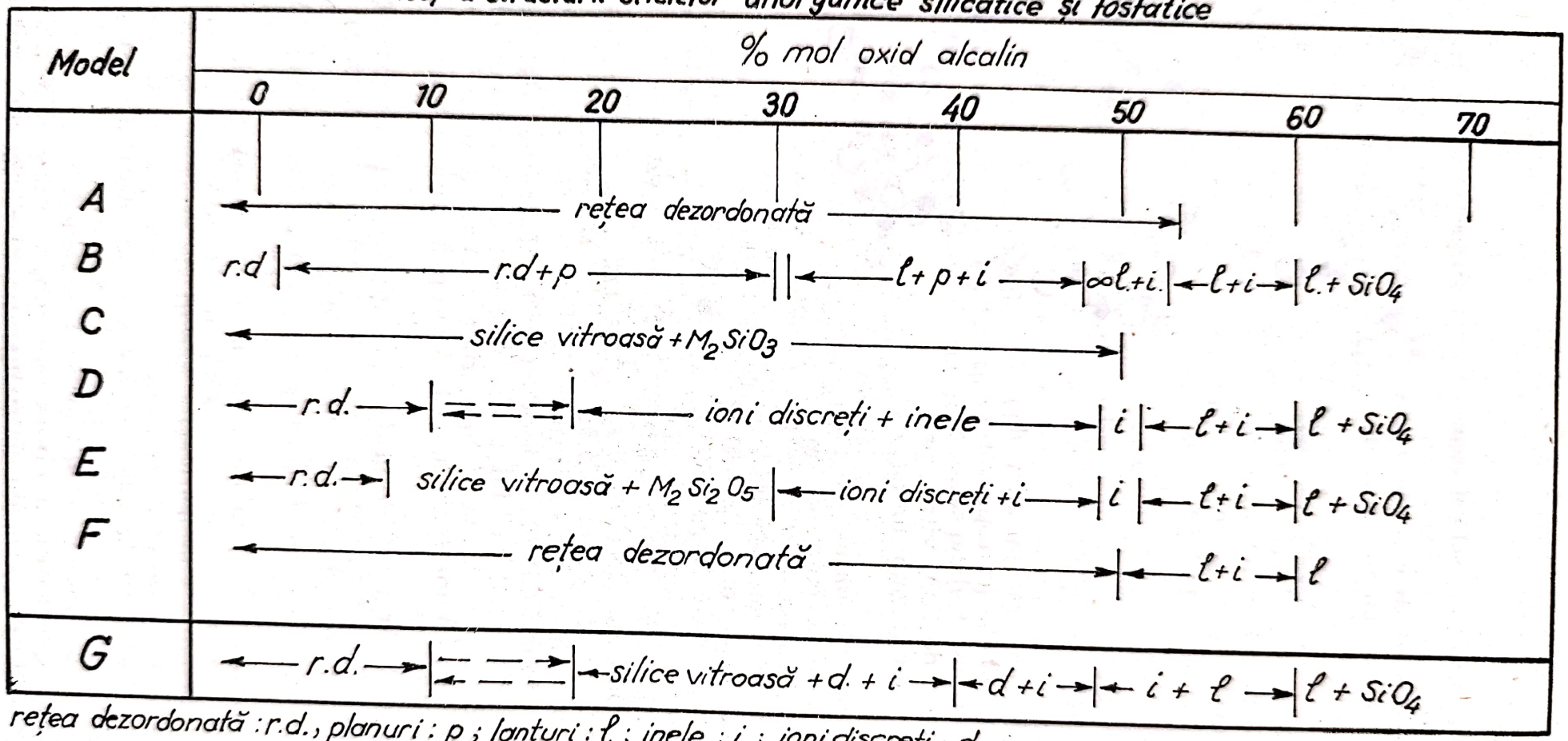
Endell și Hellbrügge [86], ținînd seama în mai mare măsură de structura silicaților cristalini, admit că între 0—33% molare oxid alcalin în topitură există fragmente de rețea tridimensională alături de straturi, între 33—50% apoi straturi și lanțuri, iar la structura metasilicatului ar putea exista pe lîngă lanțuri și cicluri. Între 55—60%, lanțurile devin din ce în ce mai scurte amestecîndu-se cu ciclurile și cu tetraedre $[SiO_4]^{4-}$ separate.

În tabelul 3.4 sînt prezentate schematic aceste modele.

În scopul de a explica variațiile brusce ale proprietăților fizice ale silicaților în stare topită pe un domeniu de compoziție 10—20% mol oxid alcalin,

Tabelul 3.4.

Teorii curente asupra structurii sticlelor anorganice silicatice și fosfatice



rețea dezordonată : r.d., planuri : p ; lanțuri : ℓ ; inele : i ; ioni discreți : d.

A: Teoria clasică a rețelei dezordonate ;

B: Teoria Huggins Sun și Silverman, pt. sticlele silicatice ;

C: Teoria Porai – Koshits pt. sticlele silicatice ;

D: Teoria Bockris, Mackenzie, Kitchener pt. silicații lichizi ;

E: Teoria Bockris, Tomlinson și White pt. silicații lich.

F: Teoria Van Wazer pentru sticlele fosfatice

G: Teorii actuale privind sticlele silicatice (Mackenzie).

Scanned with OKEN Scanner

Bockris și alții au postulat prezența unor ioni discreți $[Si_6O_{15})^{6-}$, $[Si\ O_{20}]^{3-}$ etc. în topitură în locul planurilor infinite, sugerate de Huggins, Sun și Silverman.

Luînd în considerare posibilitatea reorganizării topiturii apare drept model acceptabil cel prezentat în grupa G, tabelul 3.4.

Teoria polimeră a sticlelor. Teoria polimeră a sticlei a fost acceptată de mulți cercetători, Berger (1927), Sosman (1927), Seddon (1939), încă în perioada cînd se elaborau teoriile structurale de largă circulație ale lui Zachariasen. Structura polimeră a sticlelor fosfatice este de mult recunoscută, iar prin aplicarea metodelor utilizate în chimia polimerilor organici au fost acumulate numeroase date [74].

Conform acestei teorii se consideră că elementele structurale ale sticlelor sînt niște polimeri anorganici formați din tetraedri legați sub formă de lanțuri, benzi, inele sau rețele spațiale. De acești polimeri se leagă diverși cationi prin legături covalente sau ionice.

În domeniul sticlelor silicatice, un moment important l-au marcat lucrările lui Stevels, care a calculat numărul atomilor de oxigen puntați și nepuntați. El a dovedit teoretic că funcție de compoziție, sticlele silicatice pot conține polimeri liniari, bi și tridimensionali. Teoria polimeră este astăzi aproape unanim acceptată, iar vechile și mult discutatele teorii apar ca niște cazuri particulare cu aplicabilitate restrînsă. Astfel teoria rețelelor spațiale dezordonate corespunde unui polimer tridimensional și este considerată aplicabilă sticlei de SiO_2 sau BeF_2. Admițînd o creștere progresivă a defectelor structurale ea poate modela satisfăcător și structura sticlelor silicatice cu un conținut redus de oxizi alcalini sau alcalino-pămîntoși. Numeroase alte teorii întîlnite în literatură nu se referă de fapt la structura la nivel atomic și molecular, ci la nivel submicroscopic, reflectînd structura microeterogenă a unor sticle.

La sfîrșitul prezentării ipotezelor privind structura sticlelor se desprinde ideea că realitatea este deosebit de complexă, neputîndu-se încadra perfect în nici unul din modelele propuse. Sticla de o anumită compoziție poate avea în stare rigidă o infinitate de stări structurale de neechilibru, echilibrul structural atingîndu-se deosebit de greu.

3.7. *PROPRIETĂȚI SPECIFICE TOPITURILOR VITROGENE*

3.7.1. FENOMENE DE RELAXARE

Modificările structurale care conduc la atingerea echilibrului se manifestă prin variația proprietăților fizico-chimice a sticlei cu timpul și sînt privite ca fenomene de relaxare.

Fenomenele de relaxare se caracterizează prin timp de relaxare, care este timpul necesar în condiții date, ca sistemul să atingă starea de echilibru (mai exact timpul de relaxare este acel timp în intervalul căruia gradul de neuniformitate al sistemului se micșorează de n ori).

Acest timp este aproape de timpul τ în intervalul căruia particulele cinetice (atomi, molecule, ioni) reușesc să se deplaseze dintr-o stare de echilibru anterioară într-o altă stare de echilibru.

Pentru această deplasare particulele trebuie să învingă o barieră de potențial și să posede o energie de activare adecvată U_τ. Valorile τ și U_τ sînt legate prin relația:

$$\tau = \tau_0 \ e^{U_\tau/kT}$$

Energia de activare a procesului de relaxare U_τ este cu atît mai mare cu cît η este mai mare. La aceeași temperatură τ este mai mare pentru sisteme cu η mai ridicată decît pentru sisteme cu η mai mică. Proprietățile sticlei cu η mare sînt constante la temperatura dată numai în cazul în care τ este mai mic decît timpul necesar măsurătorilor. Temperaturile T_g și T_2 sînt temperaturile la care viteza de stabilire a echilibrului în condiții experimentale devin comparabile cu timpul necesar pentru a efectua măsurătoarea proprietăților. Dacă sticla topită atinge starea de echilibru într-un interval de timp practic neobservabil, pentru sticla rigidă, cu mobilitatea scăzută, sînt necesare ore, zile, ani, zeci și sute de ani, funcție de η.

Relaxarea se manifestă în cazul sticlei mai ales în domeniul transformărilor structurale. Astfel, dacă încălzim o probă de sticlă la o temperatură constantă cuprinsă în domeniul transformărilor structurale și măsurăm o anumită proprietate (densitatea, indicele de refracție etc), la intervale egale de timp, constatăm că valoarea măsurată variază cu timpul, tinzînd spre o valoare de echilibru. Acesta se atinge într-un timp mai îndelungat la temperaturi joase și într-un timp mai scurt la temperaturi înalte. Cînd temperatura se ridică suficient de mult încît scăderea vîscozității să permită deplasarea elementelor structurale, acestea se rearanjează, tinzînd să atingă starea de echilibru structural corespunzător temperaturii date, și provoacă modificarea proprietăților cu timpul.

Un fenomen asemănător se observă și în cazul cînd asupra sticlei încălzite la o temperatură constantă aflată în domeniul transformărilor structurale acționează o forță. În funcție de mărimea forței și de durata acțiunii ei, sticla poate suferi o deformație elastică instantanee, o deformație plastică reversibilă (elasticitate întîrziată) și în cazul unei forțe destul de mari o curgere vîscoasă, o deformație plastică ireversibilă.

Sticlele anorganice nu se comportă nici ca fluide ideal vîscoase, nici ca solide ideal elastice. Sticlelor le este caracteristică comportarea „anelastică" care fenomenologic este o comportare intermediară între cea elastică și cea vîscoasă și sugerează o combinare a acestor două mecanisme prin noțiunea de „vîscoelasticitate". Eforturile ce apar în sticlă sub influența forței interioare se relaxează treptat datorită rearanjărilor structurale, echilibrînd-o, la un moment dat, astfel încetinind și oprind deformarea. La înlăturarea forței fenomenul se produce invers.

3.7.2. VÎSCOZITATEA

O caracteristică importantă a sticlelor este lipsa unui punct de topire, care după cum se știe este specific substanțelor cristaline. Sticlele se topesc înmuindu-se treptat, astfel încît vîscozitatea lor scade continuu cu creșterea temperaturii, topirea avînd loc pe un interval larg de temperatură. Vîscozitatea are un rol deosebit în cazul sticlelor, iar variația ei cu temperatura permite utilizarea unor metode de fasonare foarte variate.

Scanned with OKEN Scanner

Vîscozitatea și variația ei cu temperatura este poate cea mai caracteristică proprietate fizică a sticlelor. În fig. 3.19 sînt prezentate curbe de variație a vîscozității cu temperatura, funcție de compoziție de la temperatura camerei la temperatura de bază. Aceste curbe cuprind rezultatele cîtorva cercetători pentru sticle industriale de diferite compoziții (tabelul 3.5) [26].

Aceste curbe reprezintă tendința generală de variație a vîscozității cu temperatura.

Comportarea sub domeniul transformărilor vitroase nu este binecunoscută.

Pearson și Jones [26] au măsurat vîscozitatea newtoniană în domeniul 10^{20}—10^{17} poise și au constatat că deformația totală măsurată variază între 1/500—1/100 din deformația elastică instantanee.

Deasupra domeniului transformărilor structurale, cea mai importantă trăsătură este variația neliniară a logaritmului vîscozității cu inversul temperaturii absolute. Variația vîscozității cu temperatura în acest domeniu poate fi descrisă (Lillie) cu destulă exactitate de ecuația Fulcher :

$$\eta = A \exp \frac{B}{T - T_0}$$

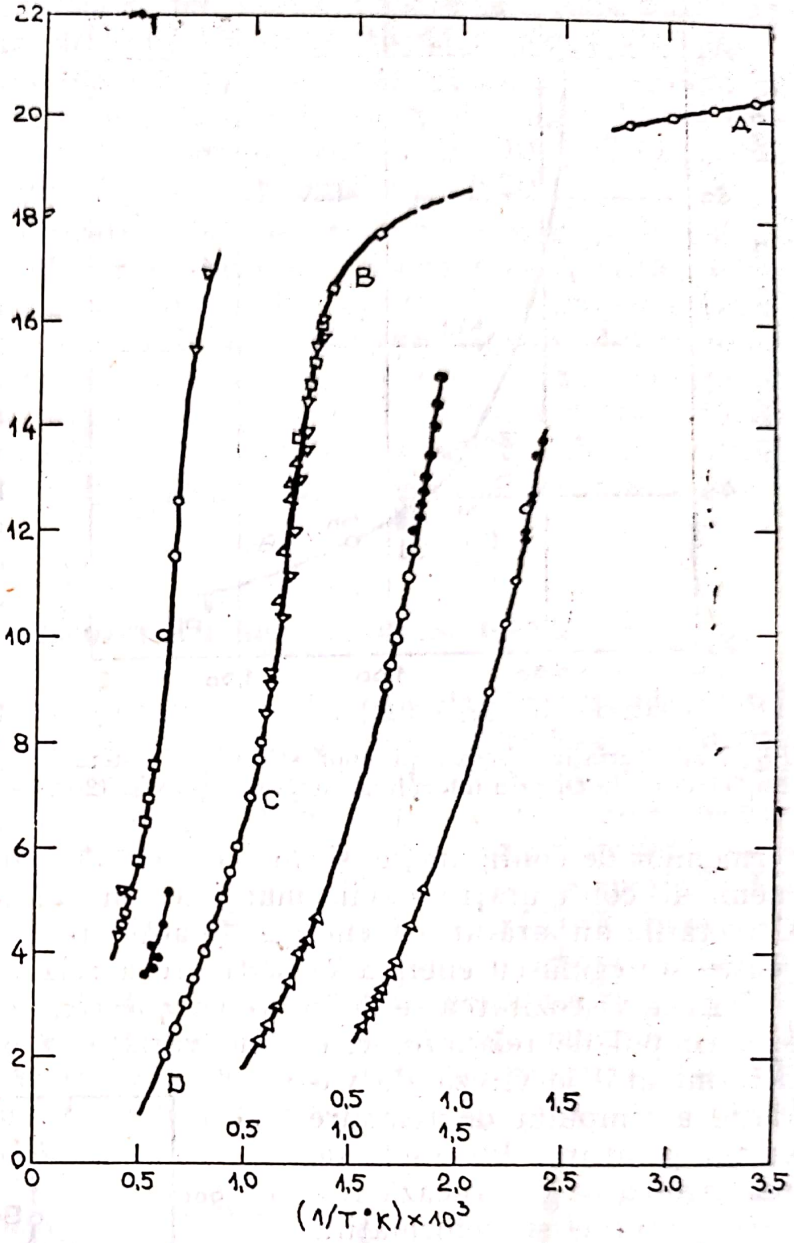


Fig. 3.19. Curbe vîscozitate-temperatură pentru cîteva sicle tipice [26]

Tabelul 3.5

Autor	%							Domeniul de vîscozitate măsurat (poise)
	SiO_2	CaO	Na_2O	K_2O	MgO	R_2O_3	TiO_2	
Pearson	68,78	5,67	17,95	—	3,17	2,82	0,08	10^{21}—10^{19}
Jones	72,29	8,77	12,96	0,87	2,99	1,66	—	$10^{17,5}$—10^{12}
Lillie	69,72	9,05	20,96	—	—	0,18	—	10^{14}—10^{2}

Scanned with OKEN Scanner

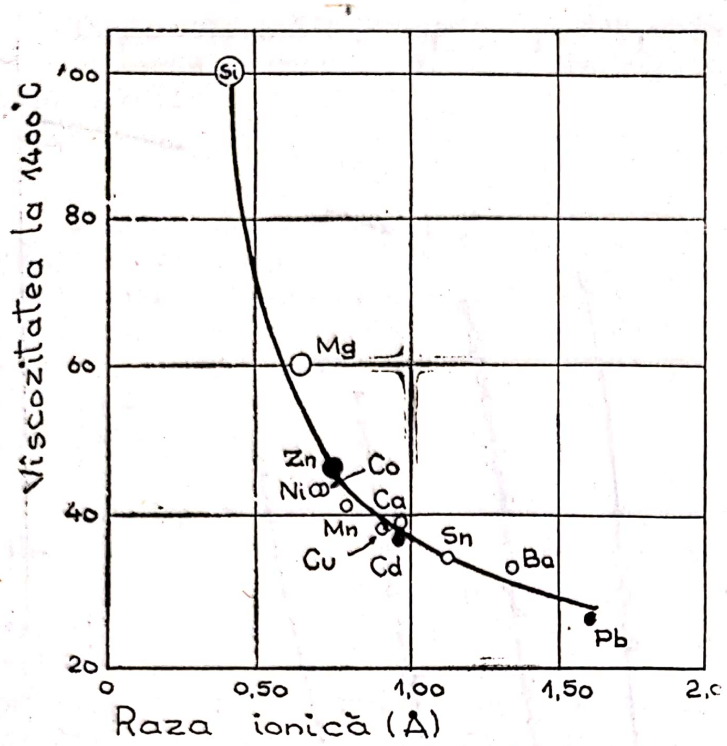


Fig. 3.20. Variația vîscozității unor sticle din sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$ prin înlocuirea SiO_2 au alți oxizi [26].

În domeniul transformărilor structurale, vîscozitatea sticlelor variază cu timpul, cu aceeași viteză cu care se relaxează volumul în timp, vîscozitatea fiind strîns legată de structură.

Destul de aproximativ, curba variației log η cu $1/T$ poate fi divizată în două linii drepte, una din ele aplicîndu-se din domeniul transformărilor structurale, adică $\eta = 10^{13}$ pînă la $\eta = 10^4$, iar cealaltă la vîscozități mai mici de 10^4. Abaterile de la aceste drepte se consideră ca fiind determinate de energiile de activare pentru curgere și aceste două energii de activare se vor referi la energia de activare de temperatură înaltă și joasă.

Energia de activare de temperatură joasă este o sumă a termenilor de configurație și un termen de curgere, la temperaturi înalte termenii de configurație devin mai mici în comparație cu termenul de curgere. Cercetările au arătat că energia de activare pentru vîscozitate la temperaturi joase este egală cu energia de activare a relaxării volumului.

Dacă vîscozitatea se definește ca $\eta = G\tau$, unde G este modulul de rigiditate și τ timpul de relaxare, viteza de variație a vîscozității cu temperatura va fi determinată de viteza de variație a timpului de relaxare cu temperatura. Procesele de relaxare care guvernează frecările interne și deformațiile de volum au aceeași origine și de aceea energiile de activare ale celor două procese sînt aceleași.

Trăsătura principală a curbei (fig. 3.19) este existența unui gradient mic la temperaturi joase, AB, un gradient mare (brusc) la temperaturi intermediare, BC, și o descreștere ulterioară a gradientului la temperaturi foarte înalte, CD. Descreșterea abaterilor la temperaturi joase este determinată de „înghețarea" configurațiilor de temperatură înaltă și determină

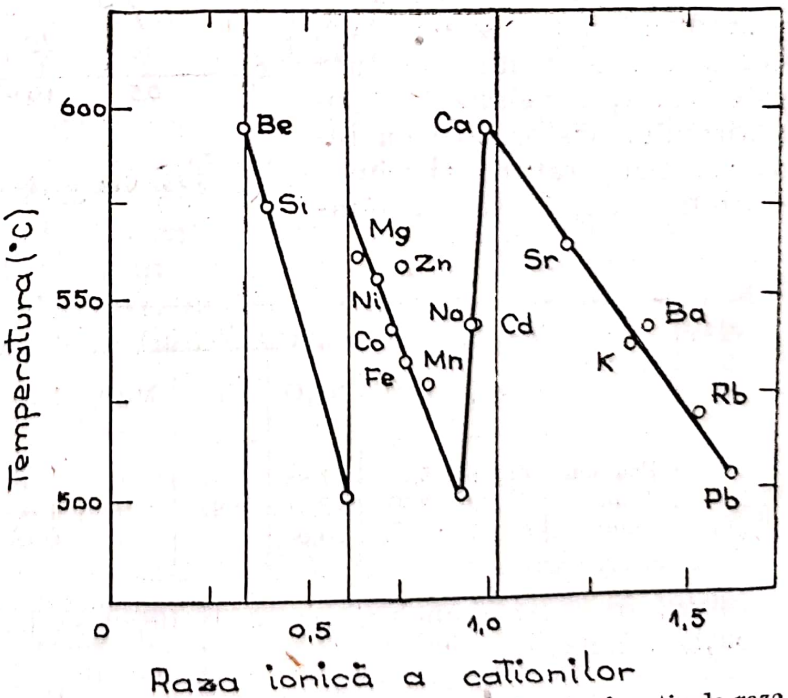


Fig. 3.21. Temperatura la care $\eta = 10^{12}$ poise funcție de raza ionică [26]

Scanned with OKEN Scanner

și elasticitatea întîrziată. Cînd funcția de relaxare se întinde pe o durată de timp mare este greu să se deosebească elasticitatea întîrziată de curgerea vîscoasă.

Influența compoziției asupra vîscozității este determinantă. Încercînd să evidențieze influența diferiților oxizi asupra sticlei, Moore și Dingwall [26] folosind o sticlă silico-calco-sodică de compoziția 74% SiO_2, 10% CaO și 16% Na_2O au substituit pînă la 8% din SiO_2 cu alți oxizi (fig. 3.20).

Influența diferiților ioni modificatori de rețea asupra vîscozității la 1400°C și la temperatura la care $\eta = 10^{12}$ poise arată că aceasta este diferită pentru temperaturi înalte și joase. La temperaturi înalte, efectul este proporțional cu cîmpul de forță al ionului. La temperaturi joase se vede că (fig. 3.21) fiecare dreaptă leagă acei ioni pentru care raportul rază ion/rază oxigen corespunde unui tip de coordinare. Aceasta sugerează faptul că în domeniul vîscozităților înalte, vîscozitatea este determinată direct de volumul de împachetare al ionilor, în timp ce la temperaturi înalte, această structură devine mai deschisă datorită vibrațiilor termice.

3.7.3. TEORIA MECANISMULUI VÎSCOZITĂȚII SOLIDELOR SILICATICE

Interpretarea vîscozității se bazează pe modul particular în care elementele structurale permit deplasările straturilor de materie. Se va considera o structură dintre cele mai simple, în care grupele structurale sînt inițial în poziția (I) (fig. 3.22), [87, 88]. Pentru ca materia să se deplaseze în planul AA este necesar ca legăturile ionilor de oxigen în punctele 1, 2, 3 etc. din poziția inițială, să se desfacă, ceea ce necesită o „energie de activare". În poziția „activată" (II), planele care s-au deplasat se găsesc decalate, așa cum se arată în figură. În această poziție planul AA posedă un potențial de sarcini de valențe libere (potențial energetic sporit) datorite punctelor 1, 2, 3 etc. care sînt desfăcute de legăturile lor. În poziția următoare (III), prin deplasarea planului AA, punctele 1, 2, 3 etc. pentru moment desfăcute, se reocupă de către ionii de oxigen: legăturile de oxigen se restabilesc și potențialul energetic revine la cel inițial, continuînd deplasarea în planul AA; operația se repetă cu o anumită frecvență, iar ionii de oxigen se deplasează prin salturi între două poziții de echilibru, trecînd printr-o barieră de potențial.

Viteza de deplasare a întregului plan este dată de viteza salturilor ionilor de oxigen. Se presupune că intervine și agitația termică, modificînd valorile absolute ale potențialului în diferitele poziții, fără însă ca distribuția statistică medie a ionilor cu cîte două poziții de echilibru și cea a barierelor de potențial să fie modificate.

Pentru simplificare se va considera că toate pozițiile de echilibru au aceeași distanță $2a$ și că energia de activare a acestor două

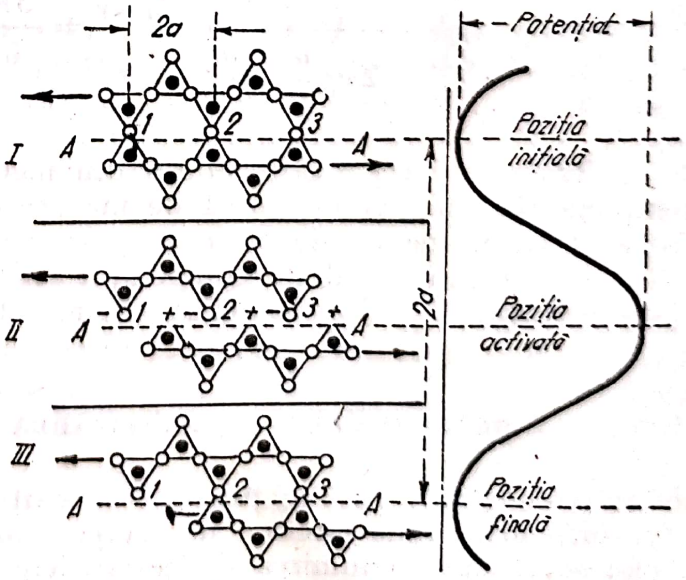


Fig. 3.22. Schema mecanismului vîscozității la structurile vitroase. Douglas [88], Johnson, Bristow, Blau [87].

poziţii este aceeaşi P. Considerînd legăturile între ioni după trei direcţii rectangulare, una din ele va fi între planele care lucrează la forfecare, faţă de forţa exterioară F, care acţionează asupra acestui plan. Forţa repartizată pe un ion şi o legătură este egală cu o fracţiune cF din forţa totală; lucrul mecanic pentru deplasarea dintr-o poziţie de echilibru (I) în cea vecină (III) va fi $2acF$. Relaţia care condiţionează deplasarea din poziţia (I) în (II) este:

$$\nu e^{-(P-acF)/KT}$$

iar pentru trecerea din (II) în (III)

$$\nu e^{-(P+acF)/KT},$$

unde ν este frecvenţa de vibraţie a ionului de legătură. Considerînd că avem $\omega/3$ legături ale ionilor mobili în două poziţii de echilibru paralele forţei F, viteza medie de deplasare V a unui ion de oxigen va fi:

$$V = 2a\nu \frac{\omega}{3} [(e^{-(P-acF)/KT} - e^{-(P+acF)/KT}] = 2a\nu \frac{\omega}{3} e^{-P/KT} 2 \sin h \frac{acF}{KT}$$

iar pentru valori mici ale termenului acF/KT, se ia

$$\sin h \frac{acF}{KT} \cong \frac{acF}{KT}$$

$$V = 2a\gamma \frac{\omega}{3} \frac{2acF}{KT} e^{-P/KT}$$

Vîscozitatea fiind $\eta = \frac{Fx}{V}$ unde x este distanţa dintre planele elementare la care a avut loc deplasarea, rezultă:

$$\eta = \frac{x}{2a\gamma \frac{\omega}{3} \frac{2ac}{KT}} e^{P/KT} = \frac{3KTx}{4a^2\gamma c} \cdot \frac{1}{\omega} e^{P/KT} = Ae^{P/KT}$$

Expresia vîscozităţii dedusă din mecanismul fenomenului, confirmă forma exponenţială a formulei dată de măsurătorile experimentale. În primul factor apar termeni de configuraţie a, γ, c, ω, determinaţi de structură şi care sînt legaţi în primul rînd de compoziţia sticlei; în termenul următor la exponent apare factorul P care este energia de activare.

3.7.4. DEVITRIFIEREA — CRISTALIZAREA

Generalităţi. În funcţie de compoziţia lor, masele vitoase au proprietatea ca într-un anumit interval de temperatură să cristalizeze. Această proprietate, cunoscută sub denumirea de devitrifiere, se întîlneşte în procesul tehnologic de fabricaţie la operaţiile de suflare, tragere, presare, recoacere etc., constituind un defect de fabricaţie. De obicei, devitrificarea se manifestă pe suprafeţele

Scanned with OKEN Scanner

din jurul bulelor de gaze, în jurul incluziunilor, adică de preferință la limita de separație între faza vitroasă și altă fază vecină; de asemenea la muchii, colțuri și zone cu tensiuni interne. Aceasta face să se producă o cristalizare spontană, inițiată de existența unui cîmp de forțe de tipul valențelor nesaturate, care se găsesc totdeauna pe suprafețele libere, datorită cărora în aceste zone este necesară o energie mai mică pentru formarea centrelor de cristalizare, sub acțiunea cărora, ionii sau grupurile de ioni au tendința de a se orienta, formînd un nucleu de cristalizare.

Prin cristalizare spontană se înțelege apariția întîmplătoare (spontană) a unui nucleu, legată de posibilitatea întrunirii laolaltă a condițiilor energetice de formare a cristalului. Sticlele devitrifiate prezintă pe suprafețe cristale mici izolate sub formă de insule; altcori cristalizarea se propagă și masa sticlei capătă aspect tulbure (opac). Cristalele formate au aspectul unor sferolite, ceea ce indică dificultățile lor de dezvoltare.

Viteza de cristalizare este raportul între mărimea creșterii cristalului, față de unitatea de timp și este în funcție de temperatură și compoziția masei. În linii generale se desprind următoarele reguli: devitrifierea este cu atît mai întîrziată cu cît compoziția masei vitroase tinde către un eutectic al sistemului din care masa face parte; devitrifierea este cu atît mai activă, cu cît compoziția masei tinde către un compus chimic definit al sistemului din care masa face parte; componentul cristalin care devitrifică este cel care corespunde fazei primare de cristalizare a sistemului din care masa face parte.

3.7.5. TEORIA MECANISMULUI CREȘTERII CRISTALELOR

În cazul devitrifierii sticlelor s-a dat o formulă empirică, verificată experimental al sticlele silico-calce-sodice cu rezultate satisfăcătoare:

$$V = \frac{A}{\eta}(T_f - T)$$

unde V este viteza de cristalizare, η este vîscozitatea, T_f este temperatura de topire a sticlei respective, T este temperatura la care are loc cristalizarea corespunzătoare vitezei V, A este o constantă. În această formulă, vîscozitatea η apare ca un factor de rezistență care se opune cristalizării, iar $T_f - T$ este un factor de potențial, care provoacă cristalizarea, fiind o măsură a abaterii de la starea de echilibru către care tinde sistemul. Domeniul critic pentru divitrifiere este atunci cînd vîscozitatea este 10^4 poise, această vîscozitate corespunde la o temperatură mult sub domeniul temperaturii de fuziune.

Viteza de cristalizare se poate aprecia prin diferența intensității cîmpului electrostatic al cationilor componenți Z/a^2 (Z = valența cationului, a = distanța între cation-oxigen). Cu cît diferența este mai mare, de obicei peste 0,3, aptitudinea de cristalizare este mai pronunțată (a se vedea pentru diverși cationi valorile Z/a^2 în tabelul 3.1).

O altă interpretare mai interesantă se bazează pe deplasarea elementelor structurale, tetraedrele $[SiO_4]^{4-}$, care în structura vitroasă sînt fixate prin punțile ionilor de oxigen. În deplasarea lor, pentru a se așeza pe cristal, tetraedrele trebuie să rupă punțile de legătură și prin salturi să se așeze ordonat și emcgen pe suprafața cristalelor. Mobilitatea tetraedrelor este condiționată de aceste

Scanned with OKEN Scanner

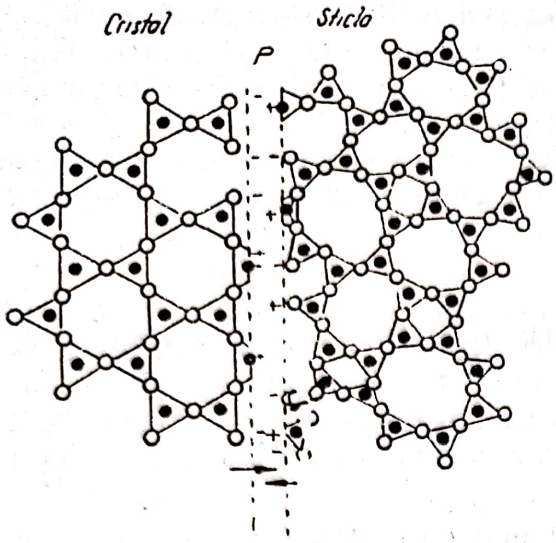


Fig. 3.23. Schema mecanismului devitrifierii. Cox, Kirby [89], Lungu [87].

salturi, aşa cum se arată schematic (fig. 3.23) [87, 88]. Cele două suprafeţe de separaţie cristal-sticlă dispun de un potenţial de sarcini de valenţe libere P. Din poziţia ce o au în structura vitroasă pentru a se deplasa în reţeaua cristalului, grupele tetraedrice mobile vor avea de trecut bariera de potenţial P, care separă cele două poziţii de echilibru.

Numărul de tetraedre care se depun în unitatea de timp pe unitatea de suprafaţă va fi egal cu:

$$n_1 = \frac{S\omega\nu}{3} e^{-\left(P-\frac{\varepsilon}{2}\right)/KT}$$

iar numărul celor ce trec din cristal în sticlă va fi:

$$n_2 = \frac{S\omega\nu}{3} e^{-\left(P+\frac{\varepsilon}{2}\right)/KT}$$

unde S este numărul ionilor de oxigen de legătură pe unitatea de suprafaţă de separaţie între sticlă şi cristal, ω este fracţiunea de ioni mobili de legătură care trec dintr-o poziţie în cealaltă, ν este frecvenţa salturilor ionilor şi ε este energia liberă a procesului de cristalizare.

Viteza de creştere a cristalului va fi produsul între numărul de tetraedre $n_1 - n_2$ şi volumul b ce ocupă o grupă de ioni care se depun în urma unui salt:

$$V = (n_1 - n_2)b = \frac{S\omega\nu b}{3}\left[e^{-\left(P-\frac{\varepsilon}{2}\right)/KT} - \varepsilon^{-P\left(P+\frac{\varepsilon}{2}\right)/KT}\right]$$

sau ţinînd seama că $e^{+\varepsilon/2KT} - e^{-\varepsilon/2KT} = 2 \sin h \frac{\varepsilon}{2KT} \cong \frac{\varepsilon}{KT}$,

vom avea:

$$V = \frac{S\omega\nu b}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{KT} e^{-P/KT}$$

Energia liberă a procesului are forma:

$$\varepsilon = E\frac{T_f - T}{T_f},$$

unde E este căldura de solidificare la temperatura de topire T_f.

De unde:

$$V = \frac{S\omega\nu b}{3} \cdot \frac{E}{KT} \cdot \frac{T_f - T}{T_f} e^{-P/KT}$$

Scanned with OKEN Scanner

Așa cum s-a arătat vîscozitatea η se poate scrie :

$$\eta = \frac{3KTx}{4a^2\nu\omega} e^{P/KT}$$

în acest caz, viteza de cristalizare poate fi exprimată în funcție de vîscozitate prin :

$$V = A \frac{1}{\eta} (T_f - T).$$

verificînd formula empirică prezentată.

3.8. *METODE DE CALCUL ALE PROPRIETĂȚILOR TOPITURILOR SILICATICE PE BAZA MODELELOR STRUCTURALE*

3.8.1. DETERMINAREA CĂLDURII DE TOPIRE A SiO_2 PE BAZA MODELULUI „REȚEA" AL TOPITURII

Așa cum s-a arătat un model structural trebuie să premită calcularea unor proprietăți în concordanță cu rezultatele experimentale.

Astfel Lewis [90] calculează căldura de topire a cristobalitului plecînd de la ipoteza ionizărilor care se produc în topitură influențînd fluiditatea topiturii :

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{Si^+}} + {}^-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$$

sau în cazul prezenței oxizilor alcalini

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + M_2O \rightarrow 2\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^- + 2M^+$$

Ionizarea este puternic influențată de temperatură, astfel că pentru calculul mărimilor termodinamice de topire trebuie să se țină seama de mărimi aferente procesului de ionizare.

Datele termodinamice utilizabile pentru topirea SiO_2 se determină prin măsurarea modificării curbei liquidus la adiția diferiților oxizi alcalini.

Reacția a n_1 molecule de SiO_2 vitros cu n_2 molecule de oxid alcalin M_2O pentru formarea unei sticle omogene poate fi privită ca o reacție ce se desfășoară în două etape :

1) n_2 moli de M_2O reacționează cu $n_1/2$ moli de SiO_2 pentru a forma ortosilicatul lichid

$$n_2M_2O + n_1/2SiO_2 \rightarrow n_2/2\, M_4SiO_4$$

Variația energiei libere $\Delta G(1)$ a reacției este independentă de n_1 ;

Scanned with OKEN Scanner

2) $n_2/2$ moli de ortosilicat reacționează cu $(n_1 - n_2/2)$ moli de SiO_2 rămași pentru a forma produsul final. La începutul reacției 2 erau $2n_2$ moli de oxigen nelegați și $(2n_1 - n_2)$ moli de oxigen legați. Aceste valori nu se pot modifica deoarece numărul oxigenilor nepuntați este determinat de conținutul de ioni alcalini, iar oxigenul total este constant.

Totuși în această treaptă a reacției are loc redistribuirea ionilor de oxigen fără nici o modificare chimică, deci se poate presupune că variația energiei este nulă, în acest proces. Variază doar entropia, datorită distribuirii celor două feluri de atomi de oxigen (ΔS^m).

Rezultă că energia liberă totală de amestec a n_1 moli de SiO_2 vitros cu n_2 moli de M_2O este dată de relația :

$$\Delta G = \Delta G(1) - T\Delta S^m$$

La temperatura la care topitura este în echilibru cu cristobalitul, variația energiei libere cînd dn_1 moli de SiO_2 sînt transferați din faza cristalină în soluție este zero, astfel :

$$\Delta g^v\, dn_1 + (\partial \Delta G/n_1)dn_1 = 0$$

$$\Delta g^v = \Delta H^v - T\Delta S^v$$

$$\Delta H^v \left(-\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v}\right) = \frac{\Delta S^m}{n_1}$$

H^v — entalpia de vitrifiere
S^v — entropia de vitrifiere

Pentru calculul entropiei de amestec a SiO_2 vitros cu ortosilicatul se aplică relația

$$S = K \ln\Omega$$

în care Ω este numărul de microstări distincte asociate stărilor macroscopice ale sistemului. În cazul silicaților alcalini poate fi luată în considerare numai interschimbarea oxigenilor puntați și nepuntați. Considerăm numărul acestora A, respectiv B.

$$\Omega = (A + B)\,!/A\,!B\,!$$

Aplicînd formula pentru factorial (Stirling) și substituind în relația lui S.

$$S = -K\{A[\ln A/(A + B)] + B[\ln B/(A + B)]\} = \Delta S^m$$

$S = \Delta S^m$ deoarece înainte de amestecare oxigenii puntați și nepuntați erau separați și entropia configurațională era zero.

$$B = N(2n_1 - n_2)$$

$$A = N \cdot 2n_2$$

N — numărul lui Avogadro

$$\Delta S^m = -R\left[2n_2 \ln \frac{2n_2}{2n_1 + n_2} + (2n_1 - n_2)\ln \frac{2n_1 - n_2}{2n_1 + n_2}\right]$$

$$R = KN$$

R — constanta gazelor

Scanned with OKEN Scanner

Se poate deci determina

$$\Delta H^v\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_v}\right)=-2R\ln\frac{2n_1-n_2}{2n_1+n_2}=-2R\ln X_B$$

X_B — fracțiunea de atomi de oxigen puntați

S-a calculat $\Delta H^v = 3548{,}4$ cal/mol, $T_v = 1991\,°K$

Pentru a determina căldura de topire se va considera un mol ipotetic de SiO_2 vitros care se va disocia spontan (conform teoriei ionizării de mai sus) pînă cînd energia liberă va atinge un minim.

Se notează cu θ fracțiunea de atomi de oxigen nepuntați (ionizați).

$2N\theta$ — atomi de oxigen nepuntați — atomi de Si ionizați

$2N(1-\theta)$ — atomi de oxigen puntați — atomi de Si neionizați.

$$\Omega(\theta)=\frac{(2N)!}{(2N\theta)!\,2N(1-\theta)!}$$

și se poate determina $S(\theta)$ care poate fi considerată entropia de disociație ionică ΔS_i.

Dacă θ este mic, se poate presupune că ΔH^i (entalpie de ionizare) este o funcție liniară de θ.

$$\Delta H^i = 2N\theta\varepsilon = 2\theta U$$

ε — energia necesară formării unei perechi de ioni

U — energia necesară formării unui mol de perechi de ioni

$$\Delta G^i = RT\ln(1-\theta)^2(1-2\theta)$$

$$\Delta G = \Delta G^v + \Delta G^i = 0$$

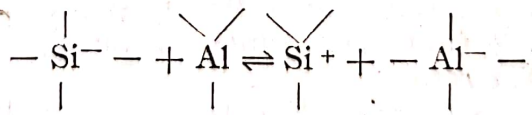
$$\Delta G^v = \Delta H^v\left(1-\frac{T_0}{T_v}\right) = -RT_0\ln(1-\theta)^2(1-2\theta)$$

Luînd o valoare cunoscută pentru T_0 se poate determina θ.

Pentru $T_0 = 1986\,°K$, $\theta = 5{,}643\cdot 10^{-4}$.

În cazul silicaților binari în care al doilea oxid este încorporat în rețeaua vitroasă, se poate calcula numărul configurațiilor din numărul modurilor distincte ale atomilor formatori de rețea de a fi distribuiți în pozițiile utilizabile.

În cazul prezenței și a heteratomilor cum este, de exemplu, aluminiul, este necesară luarea în considerare a echilibrului chimic posibil în topitură:



Dacă Q — numărul total de atomi de siliciu

P — numărul total de heteratomi

Y — numărul de atomi de siliciu tetravalenți = numărul de atomi de aluminiu trivalenți

atunci numărul de microstări distincte Ω va fi:

$$\Omega = (P+Q)!(P-Y)!(Q-Y)!Y!$$

Scanned with OKEN Scanner

Se ajunge în final la relaţia :

$$\frac{\Delta H^v}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_v}\right)=-2\ln X_Q$$

Aceste ecuaţii au permis calculul temperaturii eutectice a sistemului SiO_2—TiO_2 pentru 10,5% TiO_2, 1819°K faţă de 1823°K determinată experimental. Pentru sistemul SiO_2—Al_2O_3 valoarea experimentală indică temperatura eutectică 1858°K pentru 5,5% Al_2O_3. Temperatura eutectică calculată din modelul soluţiei ideale este de 1854°K.

3.8.2. CALCULAREA PROPRIETĂŢILOR TERMODINAMICE ALE TOPITURILOR SILICATICE

Pe baza modelelor propuse de Masson, [91] Gaskell [92] a calculat proprietăţile termodinamice ale topiturilor de silicaţi.

S-a luat în considerare atît modelu :cu lanţuri liniare, cît şi cel cu lanţuri ramificate

Aceste modele se pot aplica la compoziţii $0{,}5N_{MO} \leq 1$ iar configuraţiile extreme sînt descrise de constantele de echilibru K_{11} şi K_{1n} corespunzătoare reacţiei.

$$SiO_4^{4-} + [Si_nO]_{3n+1}^{2(n+1)} = [Si_{n+1}O]_{3n+4}^{2(n+2)-} + O^{2-}$$

$$K_{11} = \frac{N_{[Si_2O_7]^{6-}} \cdot N_{O^{2-}}}{N^2_{[SiO_4]^{4-}}} = \frac{N_{O^{2-}}}{1-N_{O^{2-}}} \cdot \frac{2\alpha}{1-\frac{2\alpha}{3}},$$

$$K_{1n} = K_{11}\frac{(3n+1)(3n+2)}{2(2n+3)(n+1)}$$

Se consideră că energia liberă de formare a silicatului lichid din reacţia dintre ionii de oxigen din oxidul de metal bazic şi silice, este conformă reacţiei :

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + M^{2+} \ldots O^{2-} \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O \ldots M^{2+} \ldots O^{-}-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$$

Această ecuaţie reprezintă tranziţia de la o configuraţie extremă la alta. Partea stîngă reprezintă nemiscibilitatea $MSiO_3$ şi MO pentru care K_{1n} şi K_{11} sînt infinite, iar partea dreaptă reprezintă depolimerizarea completă a silicei pentru care K_{1n} şi K_{11} sînt zero.

Starea de echilibru a sistemului la o temperatură dată este dependentă de natura cationului şi este acea configuraţie (între aceste sisteme) care reduce la minim energia liberă a sistemului.

Considerînd topiturile ca soluţii ionice ideal asociate, relaţia dintre configuraţia anionului şi energia de formare pot fi obţinute prin considerarea variaţiilor entalpiei şi entropiei.

Pentru un mol de ortosilicat, sistemul nemiscibil $1/3MSiO_3 + 1/3MO$ are entropia configuraţională zero ($\Delta S_0 = 0$).

Scanned with OKEN Scanner

Pe măsură ce depolimerizarea ionului simplu de metasilicat înaintează, crește ΔS_0 și se ajunge la zero cînd depolimerizarea este completă; configurația în care sistemul există sub forma:

$$\frac{2}{3}\,M^{2+} + \frac{1}{3}\,[SiO_4]^{4-}$$

Pornind de la relația dintre configurația ionului și entropia configurațională pentru un silicat binar se obține în final relația:

$$\Delta S_{conf} = \frac{2R}{3} N_{O^{2-}} - \ln N_{O^{2-}} + (1 - N_{O^{2-}}) \ln(1 - N_{O^{2-}})$$

iar pentru entropia distribuției lanțului ramificat relația:

$$\Delta S_{conf} = \frac{R}{3} 2N_{O^{2-}} - \ln N_{O^{2-}} + (1 - N_{O^{2-}}) \ln (1 - N_{O^{2-}}) +$$

$$+ (3 - \ln N_{O^{2-}}) \ln (3 - N_{O^{2-}}) + (1 - N_{O^{2-}}) (Y \ln \frac{(3n)!}{(2n+1)!n!})$$

în care

$$Y = \frac{(3n)!}{(2n+1)!n!} \left(\frac{N_{O^{2-}}}{3}\right)^{n-1} (1 - N_{O^{2-}})^{2n+1}$$

Entalpia de formare a unui mol din topitura de silicat binar $\left(\frac{1}{3}\,MSiO_3 + \frac{1}{3}\,MO\right)$ este dată de relația:

$$\Delta H^M = (1 - N_{O^{2-}})\,\Delta H$$

ΔH este variația entalpiei care însoțește reacția de depolimerizare a $MSiO_3$ către MO. Astfel, căldura de amestecare este funcție liniară de configurația anionică, acesta fiind descrisă de $N_{O^{2-}}$. În mod similar, variația entropiei neconfigurațională este funcție liniară de $N_{O^{2-}}$.

$$\Delta S^M = (1 - N_{O^{2-}})\,\Delta S^0 + \Delta S_{conf}$$

iar variația energiei libere este dată de relația:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = (1 - N_{O^{2-}})\,\Delta H^0 - T\left\{(1 - N_{O^{2-}})\,\Delta S^0 + \right.$$

$$\left. + \frac{2R}{3} [N_{O^{2-}} - \ln N_{O^{2-}} + (1 - N_{O^{2-}}) \ln (1 - N_{O^{2-}})]\right\}$$

Mărimile termodinamice calculate cu ajutorul acestor relații sînt în concordanță rezonabilă cu rezultatele experimentale, demonstrînd valabilitatea acestor modele.

Kapoor [93] deduce, pe baza amestecului de polimeri în lanț din sistemele silicatice, ecuațiile de comportare termodinamică a sistemelor binare.

Scanned with OKEN Scanner

Autorul pleacă de la reacţia $2O^- \rightleftharpoons O^0 + O^{2-}$ pentru care determină constanta de echilibru K, fracţia ionică a oxigenului liber ($N_{O^{2-}}$) şi factorul de structură „f". Cu ajutorul acestor mărimi determină lungimea medie a lanţurilor X, fracţiile ionice ale primilor trei termeni ai seriei de lanţuri, ($N_{[SiO_4]}$ $N_{Si_2O_7}$ $N_{[Si_3O_{10}]}$ ...), entropia de configuraţie (ΔS^{nK}), precum şi entalpia de formare (ΔG^M).

Pentru sistemul $CaO-SiO_2$ au fost calculate principalele mărimi termodinamice pentru reacţia de formare a ortosilicatului:

$$CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 \ (\alpha)$$

în domeniul 1200—1700 K° $\Delta G° = -28.375 - 2{,}87\ T$

$$Ca_2SiO_4\ (s) = Ca_2SiO_4\ (l) \qquad \Delta G = 3.390 - 1{,}98\ T$$

$$CaO\ (s) = CaO\ (1) \qquad \Delta G = 19.000 - 6{,}61\ T$$

$$SiO_2\ (s) = SiO_2\ (1) \qquad \Delta G = 3.100 - 1{,}56\ T$$

Cu ajutorul acestor valori s-a determinat entalpia eliberată de formarea $\alpha' Ca_2SiO_4$ la 1440°K din SiO_2 liq. şi CaO,.

Avantajul modelului lui M. L. Kapoor este acela că permite calculul entalpiei libere de amestecare a topiturilor bisilicatice binare în funcţie de compoziţie, dintr-o singură constantă specifică a sistemului (K). De asemenea se pot calcula fracţiile ionice, lungimea medie a lanţului etc., date care prezintă un deosebit interes pentru evaluarea proprietăţilor sistemului (vîscozitate, densitate, rezistenţă mecanică etc.).

Rezultatele obţinute teoretic concordă cu datele experimentale, astfel entalpia liberă de formare a metasilicatului de calciu la temperatura de topire (1817°K) se obţine din relaţia

$$\Delta G^M = RT_M \ln K - 3 \ln 1{,}5 = -\Delta H + T_M \Delta S - 3RT_M \ln 1{,}5$$

$\Delta G^M = 17{,}6$ Kcal/mol faţă de valoarea experimentală de $19{,}5 \pm 2$ Kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

ECHILIBRE TERMICE

4. ECHILIBRELE TERMICE DE FAZE CRISTALINE

Studiul reacțiilor dintre compușii oxidici se bazează pe studiul echilibrelor termice. Supunînd mai mulți oxizi metalici la temperaturi ridicate, au loc reacții chimice. Mult timp aceste reacții au fost privite și experimate prin simple ecuații stoechiometrice, ceea ce s-a dovedit că nu este corect constatîndu-se că în cele mai multe cazuri, din aceste reacții rezultă mai mulți compuși care stau în echilibru, care este determinat de concentrațiile oxizilor inițiali de temperatură și de presiune.

4.1. *REGULA FAZELOR (GIBBS)*

Noțiuni fundamentale

Sistemul este partea de materie (o substanță sau un amestec de substanță), izolată în timp și spațiu de bariere reale sau imaginare, caracterizat printr-o anumită stare dată (temperatură, presiune, concentrație, volum etc.).

Sistemele pot fi omogene (alcătuite dintr-o singură fază) și eterogene (alcătuite din mai multe faze).

Faza este totalitatea ansamblurilor materiale cu proprietăți fizice, mecanice, chimice și termodinamice identice, separate de alte faze prin frontiere fizice.

Componenții (substanțe definite care intră în compoziția sistemului) sînt părți componente ale sistemului care variază independent unele de altele și al căror număr minim permite să se exprime matematic compoziția oricărei faze a sistemului. Fiecare component poate exista independent de ceilalți (de aceea ionii nu sînt componenți).

Echilibrul este starea sistemului caracterizată prin egalitatea temperaturilor și a presiunilor în toate fazele sistemului și prin egalitatea potențialelor chimice (potențiale izobare parțial molare) ale fiecărui component dat în toate fazele sistemului în echilibru.

Varianță (grad de libertate) este numărul parametrilor de stare ai sistemului care se găsește la echilibru, cărora li se pot atribui valori arbitrare în acel interval în care nu variază numărul de faze. Aceștia pot fi: variația temperaturii, a presiunii, a concentrației.

Gibbs a descoperit că la toate sistemele în echilibru, suma dintre numărul de faze și varianță, este mai mare cu 2 decît numărul de componenți.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, apa lichidă poate fi menținută la orice temperatură, cuprinsă între punctul de fierbere și cel de congelare, la o presiune oarecare (sistem bivariant, varianța = 2). Dacă sînt prezente două faze, presiunea este determinată de temperatură, varianța se reduce la 1 (sistem univariant). Vaporii de apă pură, în echilibru cu apa, la o temperatură dată au o presiune definită—presiunea de vapori a apei la această temperatură. Dacă sînt prezente trei faze în echilibru gheață, apă și vapori de apă, atît temperatura cît și presiunea sînt fixe, varianța este zero (sistem invariant). Aceste condiții sînt numite punctul triplu al gheții, al apei și al vaporilor de apă (la + 0,0099°C și 0,0060 atm).

$$P + V = C + 2 \tag{1}$$

unde: P = numărul de faze; V = numărul de grade de libertate și C = numărul de componenți.

În forma generală, regula lui Gibbs se scrie:

$$P + V = C + n \tag{2}$$

în care: n = numărul parametrilor, care sînt egali în toate fazele.

În mod obișnuit, se studiază sistemele care se găsesc sub influența a doi factori intensivi (P și T); pentru astfel de sisteme, ecuația (2) devine ecuația (1), iar în cazul în care P sau T sînt constante, varianța relativă a sistemului devine:

$$P + V_r = C + 1 \tag{3}$$

Legea fazelor se poate scrie, pentru un sistem format dintr-un număr finit de faze α, β, $\gamma \ldots$ P și un număr de componenți 1, 2, 3 ... C conținuți în acestea în diferite proporții. Întregul sistem este în echilibru la aceeași temperatură și presiune. Fiecare din cei C componenți, repartizați în P faze se caracterizează, din punct de vedere termodinamic, printr-un *potențial chimic** propriu; fie $\mu_1\alpha$ potențialul chimic al componentului 1 în faza α iar μ_C^P potențialul chimic al componentului C în faza P *Entalpia liberă*** a întregului sistem se compune aditiv din entalpiile libere ale diferitelor faze:

$$G = G^\alpha + G^\beta + \ldots + G^P$$

$$G^\alpha = G^\alpha(n_1^\alpha, n_2^\alpha, n_3^\alpha, \ldots n_c^\alpha)$$

unde:

$$G^\beta = G^\beta(n_1^\beta, n_2^\beta, n_3^\beta, \ldots n_c^\beta) \tag{4}$$

$$\vdots$$

$$G^P = G^P(n_1^P, n_2^P, n_3^P, \ldots n_c^P)$$

La echilibru: $(dG)_{T,P} = dG^\alpha + dG^\beta + dG^\gamma + \ldots dG^P = 0$ (5)

Masa fiecărui component, repartizat între diferitele faze, trebuie să se mențină constantă, în acord cu legea conservării materiei, adică pentru fiecare com-

---

* Potențial chimic μ este entalpia liberă Gibbs ΔG pentru un mol de substanță.

** Entalpia liberă Gibbs se definește ca diferența dintre entalpie și energia legată, ($G = H - TS$) de unde și denumirea de entalpie liberă.

Scanned with OKEN Scanner

ponent în cele P faze, suma variațiilor de masă, în ansamblul sistemului, este egală cu zero :

$$\begin{aligned} dn_1^\alpha + dn_1^\beta + dn_1^\gamma + \ldots dn_1^P &= 0 \\ dn_2^\alpha + dn_2^\beta + dn_2^\gamma + \ldots dn_2^P &= 0 \\ &\vdots \\ dn_c^\alpha + dn_c^\beta + dn_c^\gamma + \ldots dn_c^P &= 0 \end{aligned} \tag{6}$$

Pentru toți componenții se obțin c asemenea ecuații, din care reiese că masa unui component aflat în diferitele faze ale sistemului nu variază, dar poate suferi un transfer dintr-o fază în alta. Prin explicitatea condiției de echilibru se obține :

$$\begin{aligned} dG = \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_1^\alpha} dn_1^\alpha + \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_2^\alpha} dn_2^\alpha + \ldots + \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_c^\alpha} dn_c^\alpha + \frac{\partial G^\beta}{\partial n_1^\beta} dn_1^\beta + \frac{\partial G^\beta}{\partial n_2^\beta} dn_2^\beta + \ldots + \\ + \frac{\partial G^\beta}{\partial n_c^\beta} dn_c^\beta + \ldots \frac{\partial G^P}{\partial n_1^P} dn_1^P + \frac{\partial G^P}{\partial n_2^P} dn_2^P + \ldots \frac{\partial G^P}{\partial n_c^P} dn^P = 0. \end{aligned} \tag{7}$$

Ținînd seama de ecuațiile (6), aplicîndu-se metoda multiplicatorilor Lagrange* avem :

$$\begin{cases} \lambda_1 dn_1^\alpha + \lambda_1 dn_1^\beta + \lambda_1 dn_1^\gamma + \ldots + \lambda_1 dn_1^P = 0 \\ \lambda_2 dn_2^\alpha + \lambda_2 dn_2^\beta + \lambda_2 dn_2^\gamma + \ldots + \lambda_2 dn_2^P = 0 \\ \vdots \\ \lambda_c dn_c^\alpha + \lambda_c dn_c^\beta + \lambda_c dn_c^\gamma + \ldots + \lambda_c dn_c^P = 0 \end{cases} \tag{8}$$

Din însumarea ecuațiilor (3) și (4) rezultă :

$$\begin{cases} dn_1^\alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_1^\alpha} + \lambda_1 \right) = 0 \quad dn_2^\alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_2^\alpha} + \lambda_2 \right) = 0 \ldots dn_c^\alpha \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_c^\alpha} + \lambda_c \right) = 0 \\ dn_1^\beta \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_1^\beta} + \lambda_1 \right) = 0 \quad dn_2^\beta \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_2^\beta} + \lambda_2 \right) = 0 \ldots dn_c^\beta \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_c^\beta} + \lambda_c \right) = 0 \\ \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad \vdots \\ dn_1^P \left(\frac{\partial G^P}{\partial n_1^P} + \lambda_1 \right) = 0 \quad dn_2^P \left(\frac{\partial G^P}{\partial n_2^P} + \lambda_2 \right) = 0 \ldots dn_c^P \left(\frac{\partial G^P}{\partial n_c^P} + \lambda_c \right) = 0 \end{cases} \tag{9}$$

Ținînd seama că variațiile elementare ale numărului de moli pentru componenții din diversele faze au valori diferite de zero, grupul ecuațiilor (8) se simplifică :

$$\begin{cases} \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_1^\alpha} + \lambda_1 = 0 \\ \frac{\partial G^\beta}{\partial n_1^\beta} + \lambda_1 = 0 \\ \vdots \\ \frac{\partial G^P}{\partial n_1^P} + \lambda_1 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_2^\alpha} + \lambda_2 = 0 \ldots \frac{\partial G^\alpha}{\partial n_c^\alpha} + \lambda_c = 0 \\ \frac{\partial G^\beta}{\partial n_2^\beta} + \lambda_2 = 0 \ldots \frac{\partial G^\beta}{\partial n_c^\beta} + \lambda_c = 0 \\ \vdots \qquad\qquad \vdots \\ \frac{\partial G^P}{\partial n_2^P} + \lambda_2 = 0 \ldots \frac{\partial G^P}{\partial n_c^P} + \lambda_c = 0 \end{cases} \tag{10}$$

* **Multiplicator Lagrange — metodă de determinare a valorilor maxime sau minime ale funcțiilor implicite sau supuse legăturilor.**

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul alcătuit din C componenți și P faze, se caracterizează printr-un număr de $P.C$ ecuații, iar numărul variabilelor disponibile sînt C multiplicatori Lagrange; două variabile de stare intensive (P și T), (aceleași pentru toate fazele sistemului); $(C-1)$ variabile de concentrație, în fiecare fază, iar pentru P faze, $P(C-1)$ variabile. (Din totalul concentrațiilor C aflate într-o fază, se scade unitatea, fracțiile molare ale componenților au $\Sigma x_c = 1$).

Variabilele sistemului sînt date de $C + P(C-1) + 2$.

Numărul ecuațiilor poate fi cel mult egal cu numărul variabilelor, astfel că:

$$PC \leq C + P(C-1) + 2$$

$$P \leq C + 2.$$

Rezultă, astfel că numărul fazelor poate fi depășit cel mult cu 2, față de numărul constituienților independenți. Un sistem monocomponent poate conține cel mult trei faze; pentru sistemele bicomponente, numărul maxim de faze este 4 etc.

Legea fazelor lui Gibbs se obține astfel:

$$V = C - P + 2.$$

Această lege guvernează atît echilibrele fizice, cît și cele chimice în sistemele heterogene.

Regula fazelor este importantă pentru studiul echilibrelor termice permițînd cunoașterea numărului de faze necesare echilibrului, ajută la identificarea și determinarea numărului de componenți aferenți unui sistem la diferite temperaturi.

Astfel, într-un sistem monocomponent, prezența unei faze în condiții izobare permite modificarea unui singur parametru (temperatura); varianța = 1

Într-un sistem bicomponent, prezența unei faze în condiții izobare determină posibilitatea modificării a doi parametri (temperatura, concentrația); varianța = 2.

Prezența a două faze într-un sistem monocomponent izobar nu permite variația nici unui parametru fără dispariția uneia din faze. Sistemul este invariant, varianța este zero.

În sistemul bicomponent izobar, prezența a două faze lasă posibilitatea variației unui singur parametru; varianța = 1.

Prezența a trei faze în sistem binar izobar determină invarianța sistemului; varianța este zero etc.

4.2. *ECHILIBRELE TERMICE ALE SISTEMELOR UNARE*

4.2.1. SOLIDIFICAREA ȘI TOPIREA

Sistemele unare sînt alcătuite dintr-un singur component.

Punctul de topire și solidificare. Punctul de topire* și solidificare (T_f^0) al unui compus chimic este temperatura de echilibru între faza solidă (cristal) și faza lichidă (topitură) cînd ambele faze coexistă.

* Topirea reprezintă fenomenul prin care rețeaua cristalină a unui solid se distruge ca urmare a intensificării mișcărilor termice de vibrație asincrone determinate de creșterea temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru fiecare compus chimic corespunde o singură temperatură la care faza solidă și cea lichidă pot coexista. Aceasta reiese din legea fazelor: la un sistem unar ($C = 1$), la temperatura de topire T_f^0 sînt prezente două faze: solidă + + lichidă ($F = 2$):

$$2 + V = 1 + 1;\ V = 0$$

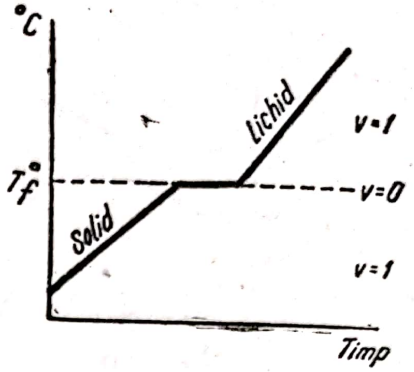


Fig. 4.1. Efectele termice la sisteme unare [15]

La temperatura T_f^0, sistemul fiind invariant, înseamnă că această temperatură rămîne staționară pînă cînd una din faze dispare; dacă dispare faza solidă, sistemul devine univariant ($V = 1$) întrucît va fi alcătuit numai din faza lichidă ($F = 1$), iar relațiile:

$$1 + V = 1 + 1;\ V = 1$$

arată că prin epuizarea fazei solide, sistemul a ajuns la topire și de aici înainte temperatura poate varia; dacă la temperatura T_f^0, faza lichidă dispare, atunci sistemul se solidifică și, conform aceleiași relații, sistemul devine univariant, temperatura putînd să coboare. Pentru orice compus chimic, topirea și solidificarea sînt fenomene reversibile și au loc la aceeași temperatură (T_f^0).

Efecte termice la topire și solidificare. Mecanismul topirii și solidificării se poate urmări cu ajutorul analizei termice. Încălzind cu viteză constantă o probă într-un cuptor, se constată că termocuplul din proba care se topește marchează în diagramă (fig. 4.1) un palier la T_f^0. La această temperatură, deși cuptorul continuă să cedeze căldură, aceasta este absorbită în masa compusului, fiind căldura de topire, pe care sistemul o absoarbe (efect endoterm) la T_f^0. Temperatura rămîne invariantă ($V = 0$) la T_f^0, pînă cînd faza solidă se epuizează. Dacă topitura se răcește cu viteză constantă, atunci la T_f^0 apare pe curbă același palier fenomenul fiind reversibil; la solidificare, palierul reprezintă un fenomen exoterm; deși cuptorul se răcește, proba care se solidifică păstrează temperatura constantă. Fenomenele de topire și solidificare la sisteme unare sînt fenomene reversibile cu mențiunea că, solidificarea este exotermă, iar topirea endotermă.

4.2.2. TRANSFORMĂRILE POLIMORFE

Transformările polimorfe sînt transformările prin care dintr-o modificație structurală β-A se trece la o modificație α-A, ambele faze fiind solide.

Transformarea polimorfă $\beta\text{-A} \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha\text{-A}$ se face la o anumită temperatură (T_t^0), numită punct de transformare. Din aplicarea legii fazelor, rezultă că temperatura la care coexistă cele două faze β-A și α-A este un punct invariant:

$$2 + V = 1 + 1;\ V = 0.$$

Analiza termică arată la T_t^0 un palier, datorit efectului termic endoterm, respectiv exoterm la trecerea $\beta\text{—A} \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha\text{—A}$. Acest efect termic reprezintă

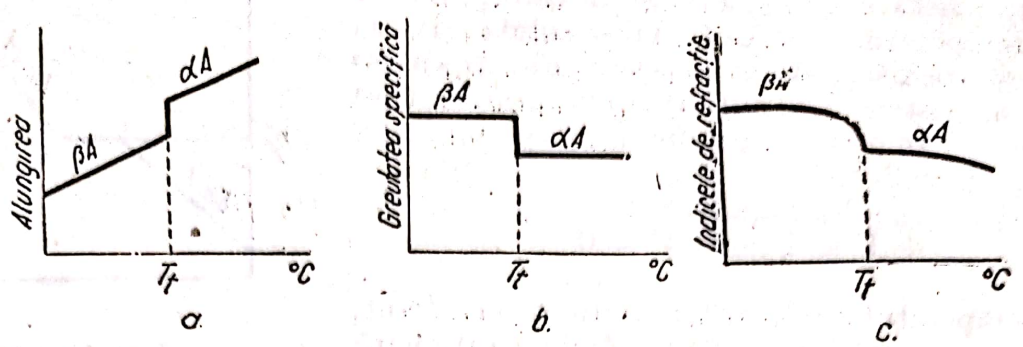


Fig. 4.2. Variația proprietăților fizice la punctul de transformare polimorfă [15]

căldura de transformare. Diagrama arată domeniile de stabilitate și anume:

la temperatura $> T_t^0$ este stabilă modificația α—A;

la temperatura $< T_t^0$ este stabilă modificația β—A.

Proprietățile fizice, ca de exemplu dilatația termică *a*, greutatea specifică *b*, indicele de refracție *c* etc. (fig. 4.2) marchează o discontinuitate la temperatura de transformare. Aceste experiențe pot constitui metode pentru determinarea punctului de transformare polimorfă.

Transformările polimorfe pot fi e n a n t i o t r o p e și m o n o t r o p e.

Transformările polimorfe enantiotrope. Transformările polimorfe enantiotrope sînt trecerile reversibile ale unui compus între două modificații ale sale, ambele modificații fiind în stare solidă. Diagrama de echilibru (fig. 4.2) arată variația unei proprietăți fizice (exemplu, tensiunea de vapori) în funcție de temperatură; curba arată discontinuități în punctele t, f, f' și anume: punctul de transformare $\beta\text{—A} \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha\text{—A}$ corespunde temperaturii T_t^0 de coexistență a fazelor $\beta\text{—A} + \alpha\text{—A}$; punctul de topire (solidificare) $\alpha\text{—A} \overset{T_f^0}{\rightleftharpoons}$ liq, corespunde temperaturii T_f^0 de coexistență a fazelor $\alpha\text{—A} +$ liq; acesta este punctul de topire al fazei α—A. Dacă β—A este încălzit repede, fără să fi avut timp să se transforme în α—A, atunci β—A intră în topire după relația $\beta\text{—A} \overset{T_{f'}^0}{\rightleftharpoons}$ liq; la temperatura $T_{f'}^0$ „coexistă fazele β—A + liq; acesta este punctul de topire al modificației β—A.

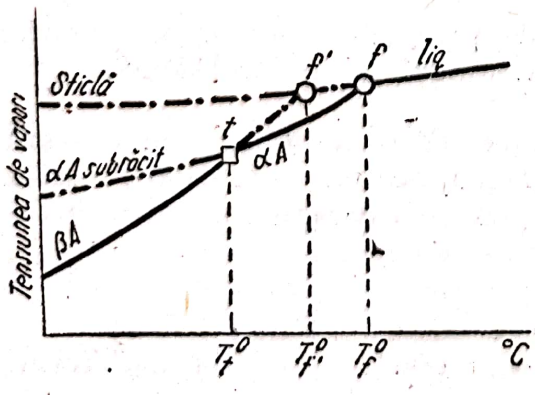


Fig. 4.3. Transformara polimorfă enantiotropă [15]

Ceea ce caracterizează polimorfismul enantiotrop este relația $T_t^0 < T_{f'}^0 < T_f^0$; ramurile curbelor β—A și α—A se întretaie în T_t^0, ceea ce înseamnă că transformarea în stare solidă $\beta\text{—A} \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha\text{—A}$ este reversibilă.

Transformările polimorfe monotrope. Acestea sînt transformările ireversibile ale corpurilor în stare solidă, cînd trec dintr-o modificație în alta. În diagrama de echilibru redată în fig. 4.4 sînt de remarcat punctele de inflexiune f, f' și anume: punctul de topire al modificației α—A este la temperatura T_f^0; punctul de topire al modificației

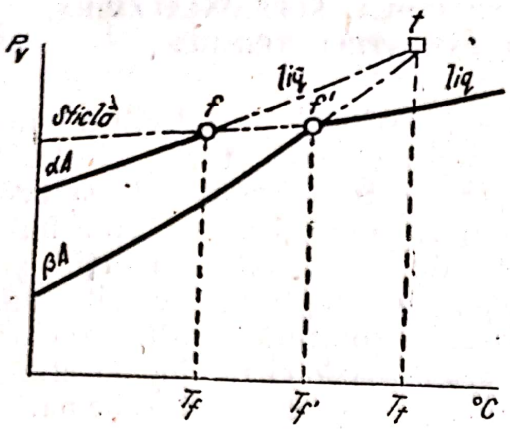


Fig. 4.4. Transformarea polimorfă monotropă.

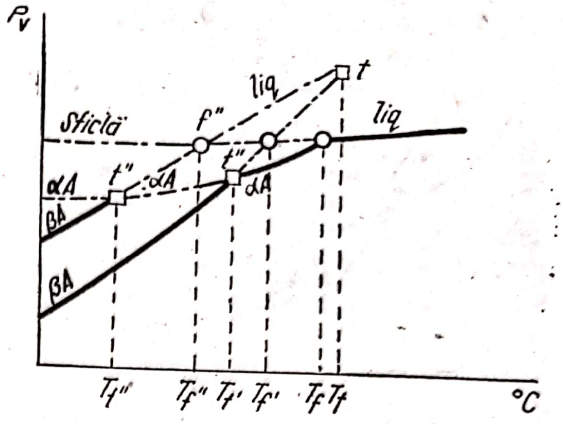


Fig. 4.5. Sistem unar cu transformări complexe enantiotrope și monotrope.

β—A este la temperatura $T^0_{f'}$; O transformare directă în stare solidă între β—A și α—A nu există.

Transformarea β—A în α—A are loc, în acest caz prin supraîncălzirea topiturii la temperatura T^0_t superioară punctului de topire, după care urmează răcirea rapidă pe traseul t—f, cînd se solidifică faza α—A la T^0_f. Polimorfismul monotrop este caracterizat prin relația: $T^0_t > T^0_{f'} > T^0_f$. La temperatura T^0_t mult peste punctul de topire, asociația moleculară în topitură se schimbă, în așa fel încît la răcire apare altă formă polimorfă monotropă. Transformarea α—A în β—A nu se face direct în stare solidă. Dintr-o topitură încălzită, la temperatura T^0_t poate solidifica fie α—A fie β—A. Curbele α—A și β—A nu se intersectează. Condițiile de temperatură și răcire a topiturii sînt factori determinanți pentru obținerea celor două forme polimorfe.

Transformările polimorfe complexe enantiotrope și monotrope. În sistemul unar reprezentat prin diagrama din fig. 4.5, transformarea $\beta\text{—A} \overset{T^0_{t'}}{\rightleftharpoons} \alpha\text{—A}$ este enantiotropă la $T^0_{t'}$; transformarea $\alpha\text{—A} \overset{T^0_{t''}}{\rightleftharpoons} \beta\text{—A}'$ are loc în felul următor: se subrăcește α—A și la $T^0_{t''}$ el se transformă în β—A'. Există două stări polimorfe β—A și β—A', ambele stabile la temperatura ordinară.

O transformare directă în stare solidă între β—A și β—A' nu există; curbele β—A și β—A' nu se întretaie, avînd caracteristica polimorfismului monotrop arătat anterior.

În acest caz, condițiile de tratament termic sînt factorii determinanți pentru obținerea celor două forme polimorfe β—A și β—A'.

Stările polimorfe se deosebesc între ele nu numai prin configurația rețelei cristaline, dar și prin configurația moleculară. Dacă două stări polimorfe prezintă numai deosebire de configurație de rețea și identitate în ceea ce privește configurația moleculară, atunci transformarea este ușoară și cele două forme sînt înrudite (exemplu: β-cuarț $\overset{575°C}{\rightleftharpoons}$ α-cuarț). Dacă cele două stări polimorfe prezintă deosebiri atît de configurație de rețea cît și deosebire de configurație moleculară, atunci transformarea se face anevoie; cele două forme polimorfe nu mai sînt înrudite (exemplu: α-cuarț $\overset{870°C}{\rightleftharpoons}$ α-tridimit).

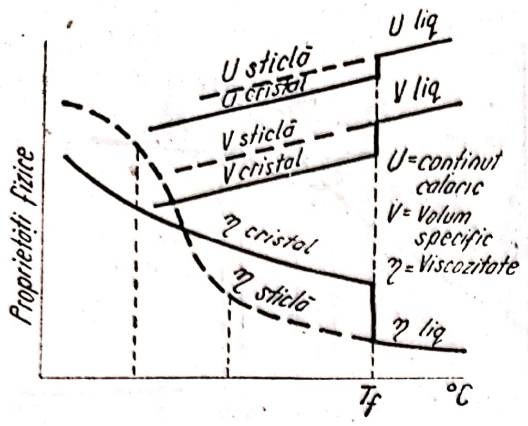


Fig. 4.6. Variația proprietăților fizice la subrăcire și supraîncălzire. Eitel.

4.2.3. SUBRĂCIREA, SUPRAÎNCĂLZIREA, TRATAMENTELE TERMICE

Subrăcirea. Trecerea din topitură în solid sau trecerea de la o stare polimorfă la alta comportă o transformare de structură. La compușii oxidici aceste transformări structurale întîmpină o inerție și pentru a putea fi înfăptuite, necesită un timp oarecare. O topitură oxidică răcită repede nu cristalizează, ci rămîne în stare de sticlă. În fig. 4.6 se arată schematic variația unor proprietăți fizice : conținutul caloric, volumul specific și vîscozitatea la trecerea din topitură în cristal. La cristalizare, proprietățile marchează la temperatura T_f^0 o discontinuitate vădită, în timp ce la subrăcire proprietățile prezintă o variație continuă.

Topiturile subrăcite sînt caracterizate printr-o cantitate mai mare de energie decît starea cristalină, corespunzînd efectului exotermic al entalpiei de cristalizare. Se spune că prin răcire bruscă, topitura sau starea polimorfă de temperatură înaltă se s t a b i l i z e a z ă l a t e m p e r a t u r ă j o a s ă.

Tratamentul termic. Călirea este procesul tehnic de răcire bruscă, cu scopul stabilizării unei stări obișnuit stabile numai la temperatură ridicată. Starea subrăcită este o stare de „neechilibru" a unei stări care este în echilibru numai la temperatură înaltă ; conținutul de entalpie al stării subrăcite este mai ridicat, deși este cunoscut faptul că starea care este în echilibru la temperatură joasă are conținutul de entalpie cel mai mic.

Supraîncălzirea. Supraîncălzirea este fenomenul reciproc subrăcirii. Inerția transformărilor structurale se manifestă în mod deosebit la masele oxidice, în așa fel că la o încălzire bruscă, faza cristalină se poate menține ca atare la o temperatură peste punctul de topire, apărînd atunci fenomenul de supraîncălzire. Vîscozitatea mare a maselor oxidice la punctul de topire este cauza atît a fenomenului de subrăcire cît și de supraîncălzire. Datorită acestei cauze, ionii din rețeaua cristalină fiind pe punctul să treacă în topitură, întîmpină o inerție. Supraîncălzirea se manifestă mai accentuat la acele mase oxidice la care vîscozitatea topiturii este mare : cristalele de albit care se topesc la 1100°C păstrează resturi cristaline chiar la 1250°C timp de mai multe ore. Interesant este cazul unui cristal de albit sprijinit pe marginile unui creuzet de platină încălzit la 1250°C : deși parțial este topit, totuși topitura este atît de vîscoasă, încît păstrează forma exterioară a cristalului. Stările polimorfe de temperatură joasă prin încălzire bruscă se mențin ca atare la temperaturi peste punctul de transformare. Prin supraîncălzire se ajunge la stări de „neechilibru", care au un deficit în conținutul de entalpie față de starea de echilibru la temperatură ridicată.

Subrăcirea și fenomenul de cristalizare. Aptitudinea de cristalizare a unui compus oxidic este în funcție de următorii doi factori :

N u m ă r u l d e c e n t r e d e c r i s t a l i z a r e s p o n t a n e, care se formează în unitatea de volum și unitatea de timp ;

V i t e z a d e c r i s t a l i z a r e exprimată prin creșterea în milimetri pe unitatea de timp a centrelor de cristalizare, așa cum s-a arătat la mecanismul cristalizării.

Scanned with OKEN Scanner

Punctul de topire T_f^0 marchează echilibrul cinetic între ionii care se desprind din cristal și trec în topitură și ionii care trec din topitură în cristal în unitatea de timp. Deoarece punctul de topire T_f^0 reprezintă temperatura de coexistență a ambelor faze, rezultă că numărul ionilor care trec în topitură este egal cu numărul celor care trec în cristal și că la temperatura T_f^0 numărul centrelor de cristalizare formate și viteza de cristalizare este practic nulă. La temperatura T_f^0 creșterea propriu-zisă a cristalelor este foarte anevoioasă.

Formarea centrelor de cristalizare devine activă prin subrăcirea topiturii, întrucît numărul de ioni care trec din rețea în topitură este nul, pe cînd ionii care tind să treacă din topitura subrăcită în cristal sînt numeroși. Prin scăderea temperaturii cresc numărul centrelor de cristalizare și viteza de cristalizare (fig. 4.7) [93] ambele fenomene capătă o valoare maximă la o anumită temperatură T_c^0. Prin scăderea temperaturii sub T_c^0, din cauza viscozității prea mari, salturile și schimbarea de poziție a ionilor sînt îngreuiate și în felul acesta formarea centrelor de cristalizare și viteza de cristalizare scad pînă ce se anulează. Prin însumarea ambelor fenomene se obține curba de aptitudine la cristalizare, care prezintă un maxim la o anumită temperatură T_c^0, corespunzînd temperaturii de devitrifiere a sticlelor.

La cristalizarea din starea subrăcită se pune în libertate entalpia de solidificare. Acest fenomen se numește *recalescență* și se întîlnește la sticle; la temperatură sub punctul de topire are loc o degajare de căldură care face ca, local, temperatura să crească brusc odată cu apariția unui efect luminos caracteristic. La atingerea temperaturii de devitrifiere, sticla se iluminează, devenind incandescentă. O analiză termică la o sticlă cu efect de recalescență (fig. 4.8) [94] arată la 750 °C o degajare bruscă de căldură ceea ce face ca temperatura să se ridice brusc cu circa 300 °C.

În general, masele oxidice bazice (ortosilicații) au aptitudine mare de cristalizare, pe cînd masele oxidice acide (metasilicații) au aptitudine mică de a cristaliza. Cele de mai sus se verifică la zgura metalurgică, unde este cunoscut că, cea bazică cristalizează ușor, pe cînd cea acidă nu. Cristalele mixte au aptitudini de cristalizare mai mici decît compușii simpli. Silicații alcalini au aptitudine de cristalizare mai mică decît cei alcalino-pămîntoși și cei ai metalelor grele. Aluminosilicații și în special feldspații au aptitudine de cristalizare foarte mică.

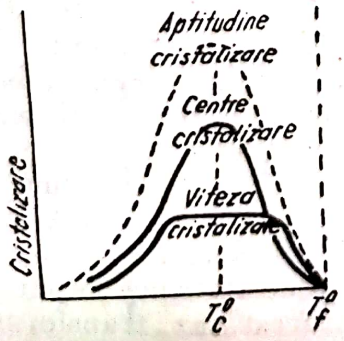


Fig. 4.7. Schema cristalizării din topituri subrăcite. Tammann [93]

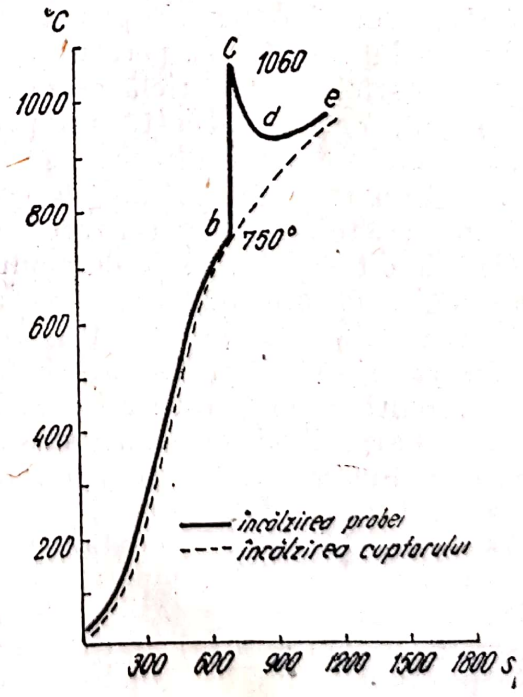


Fig. 4.8. Efectul termic de recalescență. Liebisch [94]

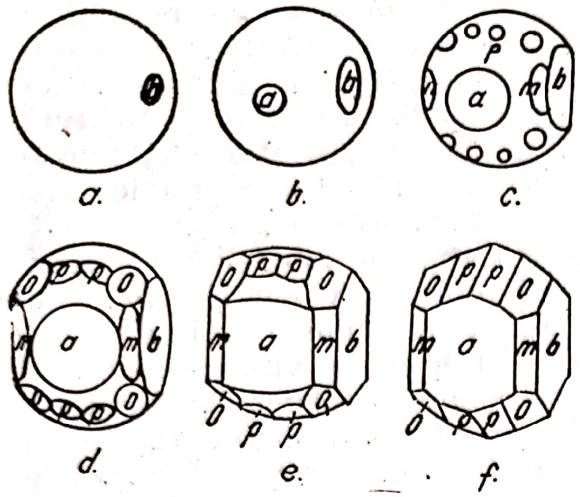


Fig. 4.9. Creşterea unui cristal din topitură. Nacken [95] Dezvoltarea succesivă a cristalului.

În ceea ce priveşte formele cristalelor ce se nasc din starea subrăcită, s-a observat, că masele oxidice subrărcite puţin sub punctul de solidificare cristalizează în forme poliedrice; dacă subrăcirea este mult sub punctul de solidificare, cristalizarea se face în *sferolite*. Sferolitele sînt alcătuite dintr-un centru de cristalizare din care s-au dezvoltat radial cristale aciculare. Creşterea aciculară a cristalelor arată că viteza de cristalizare este mai mare într-o anumită direcţie şi foarte mică în sensul perpendicular la aceasta. Dacă masele oxidice sînt puţin subrăcite; vectorii care reprezintă vitezele de creştere au valori foarte apropiate, după toate direcţiile şi cristalul se dezvoltă poliedric cu suprafeţe plane, ca cele din fig. 4.9 [95] dacă subrăcirea este accentuată, în o anumită direcţie viteza de cristalizare este sensibil mai mare decît în celelalte sensuri şi, în aceste cazuri, se obţin forme cristaline sferolitice.

Creşterea poliedrică a cristalelor este datorită anizotropiei creşterii vectoriale, după diferite direcţii. Fiecărei feţe a poliedrului îi corespunde o anumită valoare vectorială a vitezei de cristalizare.

Este interesant, că la metale nu se obţin de obicei cristale sferolitice, ci cristale poliedrice, întrucît cristalizarea metalelor are loc foarte aproape de punctul de topire, iar viteza de cristalizare este mare din cauza vîscozităţii mici a topiturii.

Dacă compusul care cristalizează prezintă mai multe forme polimorfe α—A, β—A etc, atunci, dintr-o topitură subrăcită cristalizează acea formă polimorfă care are stabilitate la temperatura cea mai înaltă; cristalizarea urmează regula treptelor. Astfel, într-o sticlă de cuarţ, faza cristalină ce apare la 1 000 °C este cristobalitul, deşi la această temperatură corespunde domeniul de stabilitate a tridimitului; numai ulterior, şi cu greu, cristobalitul format iniţial se mai transformă în tridimit. În masele ceramice (porţelan), SiO_2 este cristalizat sub formă de cristobalit; cristalizarea s-a făcut şi în acest caz dintr-o topitură subrăcită la o temperatură în domeniul de stabilitate a tridimitului. Se remarcă, de asemenea, că din opal sau silice amorfă, la temperatura sub 500 °C cristalizează cristobalitul şi nu cuarţul, ceea ce confirmă regula amintită.

Mineralizatorii. Mineralizatorii favorizează stabilizarea unei forme de temperatură înaltă la temperatură joasă. La mase oxidice, în foarte frecvente cazuri, cantităţi foarte mici de oxizi străini, adiţionaţi izomorf în reţeaua cristalină a formei polimorfe de temperatură înaltă, împiedică transformarea. Mineralizatorii au rol de stabilizatori.

Din punct de vedere cristalochimic, transformarea reţelei din forma α—A în β—A la o anumită temperatură comportă o schimbare de echilibru a cîmpurilor de forţe electrostatice ale reţelei. Prin introducerea în reţea a unor ioni străini (mineralizatori întîrzietori), aceştia aduc un cîmp suplimentar de forţe, care schimbă condiţiile de echilibru. În acest caz, transformarea, care în mod normal ar fi trebuit să se întîmple la T_t^0, nu mai poate avea loc şi se ajunge astfel la stabilizarea formei α—A pentru temperatura ordinară.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă unii mineralizatori frînează transformarea polimorfă avînd rol stabilizator, există însă mineralizatori care, prin introducerea unui cîmp de forțe suplimentar în rețea, au un efect pozitiv de a grăbi transformarea care, în acest caz, se face la o temperatură inferioară punctului de transformare a compusului pur. În acest caz, mineralizatorii sînt a c c e l e r a t o r i de transformare. Ca exemplu de mineralizatori acceleratori pentru transformările cuarțului sînt wolframatul de sodiu, feratul de sodiu, carbonatul de litiu.

4.2.4. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA TOPIRII, SOLIDIFICĂRII ȘI TRANSFORMĂRILOR POLIMORFE

Odată cu creșterea presiunii, punctul de topire T_f^0 sau de transformare polimorfă T_t^0 a unui compus chimic se modifică — putînd fi în unele cazuri mari mare și în alte cazuri mai mic decît la presiunea normală.

În cazul topirii și transformărilor polimorfe se pot ivi două situații:

Volumul solidului $\gtrless$ volumul lichidului;

respectiv volumul modificației $\beta \gtrless$ volumul modificației α. Dacă volumul solidului este mai mare decît volumul lichidului, presiunea are ca efect favorizarea acelei faze care are volum mai mic, adică punctul de topire scade; reciproc, dacă volumul solidului este mai mic decît volumul lichidului, atunci presiunea favorizează faza solidă, adică punctul de topire crește. Aceeași regulă este valabilă și pentru transformările polimorfe.

Ecuația *Clausius Clapeyron* exprimă funcția:

$$dT/dp = T/\Delta H(V_1 - V_2),$$

în care T este temperatura absolută; p — presiunea; ΔH — entalpia de topire, respectiv transformare polimorfă; V_1, V_2 — volumele fazelor inițială și finală. Cum în cazul topirii și transformărilor polimorfe, T și ΔH sînt totdeauna pozitive, rezultă că influența presiunii este dată de semnul factorului $(V_1 - V_2)$ care poate fi pozitiv sau negativ.

Diagramele de stare ale sistemelor unare în cele două cazuri arătate sînt prezentate în fig. 4.10 [93], a și b. În aceste diagrame, liniile marchează funcția de temperatură și presiune pentru coexistența a cîte două faze β—A + + gaz, α—A + gaz, liq + gaz, β—A + α—A, α—A + liq.

Punctele I și II marchează puncte fixe de temperatură și presiune, de coexistență a cîte trei faze α—A + liq + gaz, respectiv α—A + β—A + gaz. În cazul cînd factorii varianți sînt atît temperatura cît și presiunea, legea fazelor se aplică sub forma: $F + V = C + 2$; în cazul sistemelor unare, la coexistența a trei faze, sistemul este invariant: $3 + V = 1 + 2$; $V = 0$.

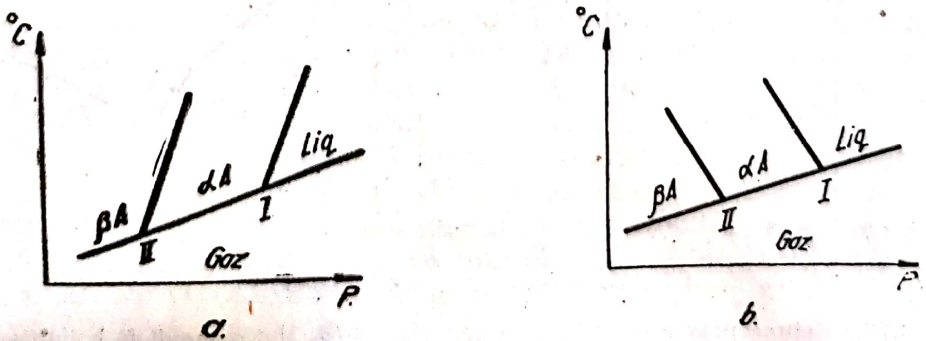


Fig. 4.10. Diagrama de stare a sistemelor unare. Tammann [93]

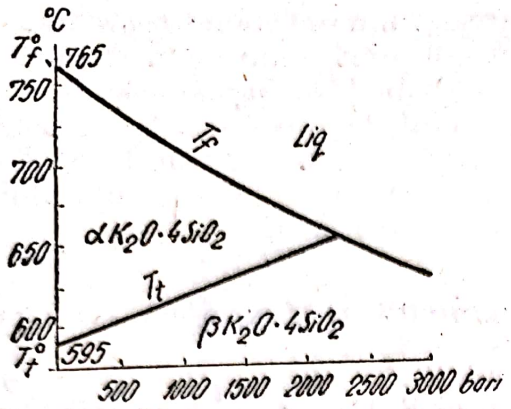


Fig. 4.11. Diagrama de stare (temperatură, presiune) a sistemului unar $K_2O \cdot 4SiO_2$. Goranson, Kracek [96].

Ca exemplu se dă tetrasilicatul de potasiu $K_2O \cdot 4SiO_2$, care la presiunea normală are punctul de topire $T_f^0 = 765\,°C$ și prezintă două forme polimorfe cu punct de transformare $T_t^0 = 595\,°C$; topitura are densitate mai mare decît cristalul. Diagrama de stare, temperatură — presiune, este prezentată (fig. 4.11) [96]. Pentru determinare se lucrează într-un cuptor montat într-o bombă de oțel, în care se face presiune de azot. Diagrama de stare, temperatură-presiune a compusului $K_2O \cdot 4SiO_2$, arată că temperatura de transformare T_t^0 crește, iar temperatura de topire T_f^0 scade, cu creșterea presiunii.

4.3. *ECHILIBRELE TERMICE ALE SISTEMELOR BINARE*

Pentru a putea urmări fenomenele fizice și chimice care au loc la temperaturi înalte, în sistemele formate din doi componenți, trebuie să se utilizeze o reprezentare grafică, în care să apară toate amestecurile posibile din cei doi componenți. Componenții sistemului se notează cu A și B. Un amestec M este alcătuit din X% A + Y % B = 100%. În acest caz, toate amestecurile posibile între A și B vor putea fi reprezentate pe abscisa diagramei, care este împărțită cu 100 diviziuni. Fiecare punct de pe abscisă reprezintă un anumit amestec, de anumită compoziție (fig. 4.12).

Pe ordonată se marchează temperatura, respectiv valoarea unei anumite proprietăți fizice a fiecărui amestec. În cele de urmează, în ordonată va fi reprezentată temperatura de topire a amestecurilor binare.

4.3.1. SISTEMUL BINAR ELEMENTAR

Mecanismul solidificării și topirii. În sistemul binar A—B compusul, pur A se topește la temperatura T_A^0 și compusul pur B la temperatura T_B^0 (fig. 4.13). Dacă se consideră amestecurile binare între A—B, și experimental li

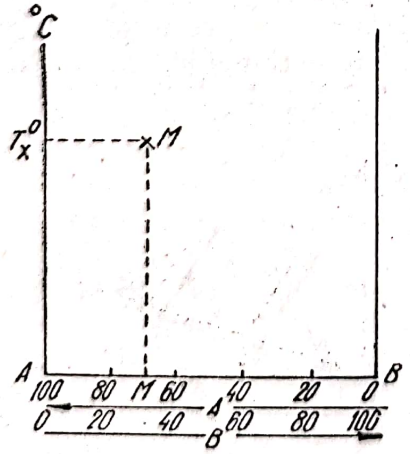


Fig. 4.12. Reprezentarea grafică a unui sistem binar.

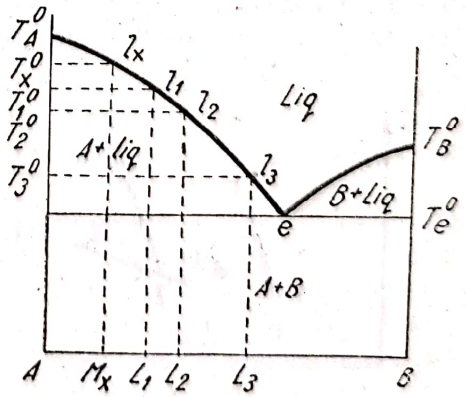


Fig. 4.13. Mecanismul de solidificare și topire într-un sistem binar.

Scanned with OKEN Scanner

se ridică temperatura pînă ce toată cantitatea de solid intră în topitură, marcînd pe ordonată temperatura de topire pentru fiecare amestec, se obține curba $T^0_A - e - T^0_B$, care se numește *„curba liquidus"*. Se observă că, componentul pur A are cel mai ridicat punct de topire și că amestecurile binare, mai bogate în B, au temperatura de topire mai coborîtă. De asemenea, plecînd de la componentul B, pe măsură ce se trece la amestecuri mai bogate în A, temperatura de topire scade. Amestecul binar de compoziție *e*, care are cea mai scăzută temperatură de topire dintre toate amestecurile sistemului A — B, poartă numele de eutectic binar al sistemului, iar temperatura de topire T^0_e este temperatura eutectică a sistemului. Amestecurile binare au temperatura de topire-solidificare variabilă, în funcție de concentrația celor doi componenți.

Procesul de solidificare. Se consideră un amestec de compoziție M_x care prin încălzire la o temperatură foarte înaltă se aduce în stare de topire completă. Coborînd temperatura, se observă că la o anumită temperatură T^0_x (intersecția ordonatei punctului M_x cu curba liquidus) apare în topitură (1_x) primul cristal, care la analiză se constată a fi un cristal de compus A. Prin cristalizare, topitura pierde din componentul A. Coborînd temperatura la T^0_1, topitura continuă să cedeze componentul *A* care cristalizează; compoziția topiturii la temperatură T^0_1 este reprezentată pe diagramă prin 1_1. Tot așa, la temperatura T^0_2 s-au depus noi cantități de cristale A, în așa fel că topitura sărăcită în A are compoziția 1_2. Coborînd temperatura la T^0_e, topitura are compoziția topiturii eutecticului binar *e*. Se observă că la temperatura eutectică T^0_e, cristalizează simultan atît cristale de A cît și B, pînă ce întreaga topitură se epuizează solidificîndu-se. Temperatura T^0_e rămîne constantă pînă la completa solificare a eutecticului binar. Solidificarea unui amestec binar se face în două perioade:

Perioada de cristalizare primară cuprinsă între temperatura $T^0_x - T^0_e$ este caracterizată prin separarea din lichid a unui singur fel de cristale A, iar compoziția topiturii variază pe măsură ce temperatura coboară. După legea fazelor $F + V = C + 1$, în această perioadă sînt prezente două faze (o fază lichidă și o fază solidă) și rezultă că $2 + V = 2 + 1$, adică $V = 1$. Sistemul în această perioadă este univariant, temperatura fiind factorul variant; echilibrul sistemului este funcție de temperatură.

Perioada de cristalizare secundară (eutectică) la temperatura T^0_e este caracterizată prin separarea din lichid a doi componenți cristalini A și B. În această perioadă, compoziția topiturii rămîne neschimbată. Fiind prezente trei faze în echilibru (o fază lichidă și două faze solide A + B), rezultă după legea fazelor, $3 + V = 2 + 1$, adică $V = 0$. Sistemul în această perioadă este invariant, adică există o singură temperatură la care lichidul și cele două faze solide pot coexista. În punctul T^0_e, temperatura rămîne staționară; numai după ce una din faze se epuizează și anume cea lichidă, temperatura poate scădea. Sub temperatura T^0_e, lichidul epuizîndu-se, masa s-a solidificat complet și este alcătuită din constituenți solizi A + B. Sub aspect cristalografic, constituentul de cristalizare primară apare la microscop cu cristale bine dezvoltate, datorită intervalului larg de temperatură $T^0_x \ldots T^0_e$ în care cristalele au timp să se dezvolte, precum și concentrației mai mari a topiturii în acest component constituenții care cristalizează în perioada secundară apar la microscop ca microcristale, slab dezvoltate, datorită timpului scurt în care topitura rămîne la T^0_e.

Procesul de topire al unui amestec binar este reciproca procesului de solidificare și comportă două perioade. Se ia ca exemplu amestecul M_x,

Scanned with OKEN Scanner

căruia i se ridică treptat temperatura. Cînd temperatura atinge T_e^0 apare o primă topitură de compoziția eutecticului binar e; intră în topire numai compusul B cu o parte din A în proporția procentuală a eutecticului binar e; restul de component A rămîne netopit. Temperatura rămîne staționară pînă la completa topire a componentului B și numai după aceea începe să crească. Ridicînd temperatura la $T_3^0 - T_2^0 - T_1^0$ noi cantități din compusul A intră în topitură; lichidul îmbogățindu-se mereu în A își schimbă compoziția la l_3, l_2, l_1. Ridicînd temperatura la T_x^0 întreaga cantitate de A a intrat în topitură, lichidul avînd compoziția M_x, întreaga masă este complet topită.

Așadar, topirea unui amestec binar începe la temperatura eutectică T_e^0 și se termină la T_x^0. La un amestec binar nu se poate vorbi de punct de topire sau punct de solidificare, ci de un i n t e r v a l d e t o p i r e, respectiv s o l i d i f i c a r e.

Toate amestecurile, ale căror compoziții sînt cuprinse pe diagramă între A și e au mecanismul solidificării asemănător cu cel pentru amestecul M_x, adică cristalizarea primară începe prin depunerea componentului A. Toate amestecurile ale căror compoziții pe diagramă sînt cuprinse între e și B au mecanismul solidificării analog, cu deosebirea că la solidificare începe să cristalizeze primar componentul B.

Există un singur amestec, și anume amestecul eutectic binar e, la care începutul și sfîrșitul solidificării se confundă. Amestecul eutectic binar neavînd interval de solidificare, se comportă ca și compușii puri care, așa cum s-a arătat la sistemele unare, au punct fix de solidificare și respectiv topire.

4.3.2. RELAȚII CANTITATIVE LA SOLIDIFICAREA ȘI TOPIREA SISTEMELOR BINARE

În cele ce urmează se va determina cantitativ proporția între faza solidă și lichidă, care se află în echilibru la o anumită temperatură. Fie amestecul de compoziție M (fig. 4.14) la temperatura T_x^0 sistemul este în echilibru, fiind alcătuit din solid (cristale A) și lichid l_x, a cărei compoziție se poate citi în diagramă pe abscisă în L. Se notează:

G — cantitatea amestecului M;

S — cantitatea de fază solidă (cristale A) la temperatura T_x^0;

$(G - S)$ — cantitatea de fază lichidă (topitura l_x) la temperatura T_x^0.

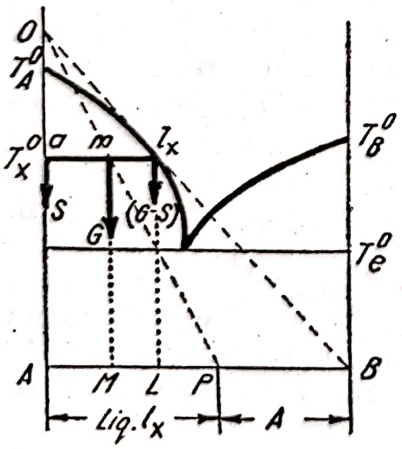


Fig. 4.14. Relații cantitative în sistemul binar.

Se deduce că:

În amestecul M, conținutul $B = G \dfrac{\overline{AM}}{100}$

În topitura l_x conținutul de $B = (G - S) \dfrac{\overline{AL}}{100}$

Din evoluția topirii rezultă că, întregul conținut B din amestecul M se găsește în topitură, deci:

$$G \frac{\overline{AM}}{100} = (G - S) \frac{\overline{AL}}{100}; \quad S \cdot \overline{AL} = G \cdot (\overline{AL} - \overline{AM}) =$$

$$= G \cdot \overline{ML}$$

De unde rezultă că, la temperatura T_x^0 se găsesc în prezență:

$$\text{Solid (cristale A)} : S = \frac{\overline{ML}}{\overline{AL}} \cdot G \qquad (1)$$

$$\text{Lichid (topitură } l_x) : (G - S) = \frac{\overline{AM}}{\overline{AL}} \cdot G \qquad (2)$$

$$\frac{\text{Lichid}}{\text{Solid}} = \frac{\overline{AM}}{\overline{ML}} = \frac{\overline{am}}{ml_x}; \quad \text{Solid} + \text{Lichid} = G \qquad (3)$$

Pentru un amestec dat, raportul dintre faza lichidă și faza solidă în echilibru la o anumită temperatură este egală cu raportul segmentului dat de punctele amestec — component solid ce cristalizează, către segmentul dat de punctele amestec — faza lichidă la temperatura respectivă, deduse din diagrama de echilibru a sistemului. Aceasta amintește regula pîrghiei din mecanică; în cazul exemplului dat vectorul G aplicat pe pîrghia al_x în punctul m se descompune în componentele S și (G — S) aplicate la extremitățile pîrghiei, conform raportului brațelor pîrghiei, așa cum arată relația (3). După regula pîrghiei o masă M la o anumită temperatură T_x^0 se descompune într-o fază lichidă l_x și o fază solidă a, conform proporționalității între brațele pîrghiei determinată de punctele fază solidă — masă — fază lichidă, care rezultă din diagrama de echilibru termic.

Rezolvarea grafică a problemei se face cu ajutorul epurei (fig. 4.15), după cum urmează: prin punctul 0, rezultat pe ordonata A unind B cu l_x, se duce dreapta 0m, care intersectează abscisa în p. Pîrghia aml_x este adusă la scara 100; brațele pîrghiei ma și ml_x sînt proporționale cu pA și pB. În acest caz: Solid = pB (în %) și Lichid = pA (în %).

Aplicațiile cantitative privind proporția de faze lichidă și solidă la temperaturile de ardere a maselor tehnice au deosebită importanță. Se poate pune problema de a se determina compoziția unei mase care, arsă la temperatura dată T_x^0, să dea o anumită proporție de fază lichidă, sau se poate pune problema de a se determina temperatura T_x^0 la care o masă M, de compoziție dată, să conțină o anumită proporție de fază lichidă.

Ca exemplu se propune ca pe baza diagramei de echilibru termic (fig. 4.15) să se determine care este compoziția unei mase, care arsă la T_x^0 la echilibru să aibe un conținut de 25% fază topită. Pentru aceasta se face următoarea epură: prin punctul T_x^0 se duce abscisa $T_x - l_x$; se unește punctul B cu punctul l_x și se obține punctul 0; se unește cota 25% de pe abscisa AB cu punctul 0, care întretaie dreapta $T_x - l_x$ în punctul m; se duce ordonata punctul m și se obține pe abscisă punctul M. Compoziția masei care să îndeplinească condiția de mai sus este cea a punctului M, adică masa M = 90% A + 10% B.

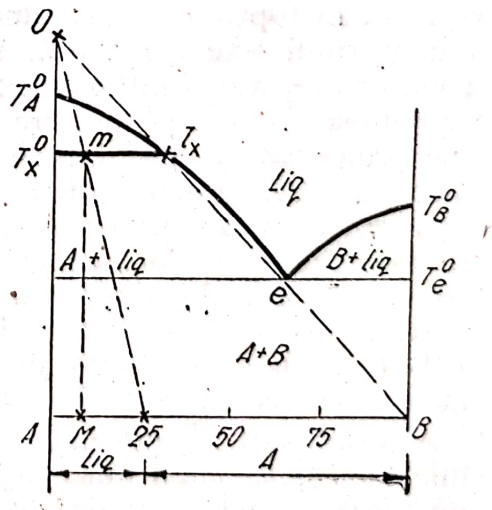


Fig. 4.15. Calculul unei mase, care arsă la o anumită temperatură să posede un anumit grad de vitrificare.

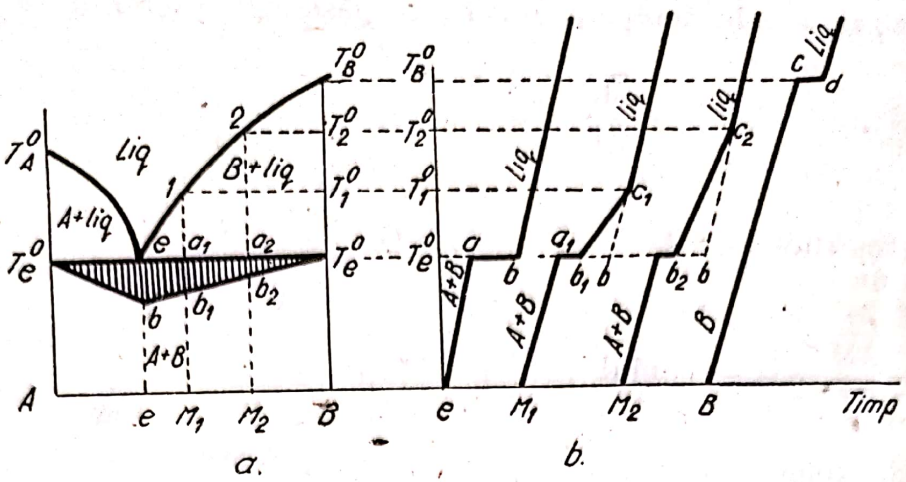


Fig. 4.16. Efecte termice la sisteme binare.

Proporţia de fază lichidă exprimă g r a d u l d e v i t r i f i e r e sau s i n t e r i z a r e a unei mase ceramice; în procesul tehnologic dacă cantitatea de fază lichidă este prea mare, atunci masele arse se deformează în cuptor; o cantitate prea mică de fază lichidă face ca masele arse să rămînă poroase.

4.3.3. EFECTELE TERMICE LA SOLIDIFICARE ŞI TOPIRE

Dacă se face analiza termică (fig. 4.16, b) pentru o serie de amestecuri binare din sistemul A — B (fig. 4.16, a) se obţin o serie de curbe, care prezintă paliere şi inflexiuni ce pun în evidenţă efecte termice şi anume:

Amestecul eutectic binar prezintă la temperatura T_e^0 un palier ab foarte pronunţat, ceea ce arată efectul endotermic de topire a întregii mase la punctul eutectic.

Amestecul M_1 prezintă la temperatura T_e^0 un palier a_1b_1 mai mic, care evidenţiază un efect termic cantitativ mai slab, întrucît cantitatea de masă ce intră în topire este mai mică decît la amestecul e. Dacă viteza de încălzire a cuptorului este constantă, se observă că de la T_e la T_1, curba de încălzire a masei b_1c_1 are o inflexiune; aceasta arată că între T_e şi T_1 cristalele de B, topindu-se treptat pe măsura ridicării temperaturii, dezvoltă un efect endotermic progresiv în acest interval. La temperatura T_1 apare o altă inflexiune c_1, curba de încălzire urcînd cu viteză mai mare, ceea ce arată că efectul endoterm constant nu mai subzistă. Efectul termic total este suma celor 2 efecte: $ab = a_1b_1 + b_1b$. Comparînd mărimea efectului termic total dat de amestecul M_1 cu cel dat de amestecul eutectic e, se constată egalitatea lor, dacă compuşii A şi B au căldurile de topire practic egale; în cazul cînd compuşii A şi B au căldurile de topire diferite, atunci, în expresia de mai înainte intervine media ponderată a căldurilor lor specifice.

Amestecul M_2 prezintă aceleaşi caracteristici, cu deosebirea că efectul termic la T_e^0 este mai mic (a_2b_2) inflexiunea între T_e şi T_2^0 arată de asemenea un efect termic ce se dezvoltă progresiv. Comparînd mărimea efectului termic total, cu cele de la cazurile precedente, rezultă: $ab = a_1b_1 + b_1b = a_2b_2 + b_2b$ dacă componenţii A şi B au căldurile de topire practic egale.

Amestecul unar B prezintă o curbă la care efectul termic la T_e^0 este zero; la temperatura T_B^0 apare în locul inflexiunii (c) un palier cd, care marchează efectul termic de topire a compusului B.

Efectul termic la punctul invariant T_e^0 este diferit la amestecurile binare: este maxim la amestecul eutectic și este nul la amestecurile unare A și B; variația efectului termic la temperatura T_e^0 este figurată pe diagrama sistemului A—B prin triunghiul cu vîrfurile T_e — b — T_e; în reprezentare e — b, a_1b_1, a_2b_2 etc, reprezintă palierele, respectiv efectele termice la T_e^0, pentru fiecare amestec binar.

Aplicație. Dacă efectul termic ab, se raportează la scara 100, și întrucît amestecul eutectic binar e intră total în topire la T_e^0, atunci a_1b_1, a_2b_2 etc dau cantitatea de fază lichidă a amestecurilor binare M_1, M_2 etc la T_e^0. Determinarea experimentală a efectului termic al amestecurilor binare constituie o metodă de determinare a conținutului de fază lichidă.

4.3.4. TRATAMENTELE TERMICE — ECHILIBRE TERMICE ÎNTRERUPTE

Cunoașterea diagramelor de echilibru termic al sistemelor binare este importantă, întrucît conduce la înțelegerea mecanismelor proceselor care au loc la arderea maselor tehnice alcătuite din doi componenți. Se pot deduce temperatura la care apare prima topitură, compoziția și cantitatea de topitură la diferite temperaturi, constituentul care stă în echilibru cu topitura etc.

Vitrifierea—Sinterizarea. Intervalul de vitrifiere—sinterizare. Topirea maselor alcătuite din doi componenți în două perioade și existența unui interval de topire are în ceramică o importanță capitală. Începutul topirii părții eutectice se numește vitrifiere-sinterizare eutectică. Masa vitrifiată este parțial topită, restul rămînînd în stare solidă, în așa fel încît, produsele își mențin forma în timpul arderii. Apariția topiturii face ca porii masei să se astupe; topitura leagă granulele între ele, masa căpătînd, după solidificare, proprietăți mecanice și rezistențe mari. Interesează cantitatea de topitură care apare la temperatura de ardere: dacă cantitatea de topitură este mai mică, numai o parte din porii masei se astupă și masa este parțial vitrifiată-sinterizată; dacă cantitatea de topitură este egală cu volumul porilor masei, atunci porozitatea produsului devine nulă și masa este complet vitrifiată-sinterizată. Temperatura la care porozitatea unei mase devine nulă în timpul arderii se numește temperatura de vitrifiere-sinterizare.

Unele mase nu pot fi vitrifiate din cauza diferenței mici între temperatura de vitrifiere și cea de topire; în aceste cazuri produsele se deformează la ardere. În practică, este necesar ca diferența între temperatura de vitrifiere și cea de topire să fie de 100 — 200 °C, pentru ca rebuturile de fabricație să fie cît mai reduse. Nu pot fi vitrifiate masele din sisteme a căror curbă liquidus este aplatisată și nici mase, care, prin compoziția lor, sînt în imediata apropiere a compoziției eutectice.

Echilibre termice întrerupte. Adeseori apar stări de echilibre termice întrerupte, datorită tratamentului de răcire rapidă. În acest caz, la răcire, topitura nu are timp să cristalizeze și rămîne în stare subrăcită de sticlă. Astfel, adeseori masele ceramice sînt alcătuite din componentul de cristalizare primară și o sticlă de compoziția topiturii, care a rezultat la temperatura de ardere. Acesta este cazul frecvent la masele oxidice tehnice; se re-

Scanned with OKEN Scanner

cunoaște la microscop constituentul cristalin și sticla. Dacă sub aspectul termodinamic, această situație este considerată cu o stare de neechilibru pentru temperatura ordinară, nu înseamnă că legile de echilibru termic nu sînt respectate. Diagramele de echilibru termic sînt, în acest caz, tot atît de utile, ele arătînd starea de echilibru de temperatură înaltă care, prin răcire rapidă, a fost stabilizată la o temperatură joasă. În felul acesta este mai corect să se privească masele oxidice tehnice ca mase de echilibru întrerupt.

4.3.5. SISTEME BINARE CU COMPUȘI CONGRUENȚI

Considerînd un sistem binar A — B, se admite că între cei doi componenți există un compus chimic definit de formula stoechiometrică A_mB_n. Se pot determina procentele de A, respectiv B în compusul dat, stabilind poziția punctului A_mB_n pe abscisa diagramei (fig. 4.17). Sistemul binar cuprinde trei compuși chimici, A, A_mB_n și B fiecare reprezentînd cîte un sistem unar, avînd puncte de topire T^0_A, $T^0_{A_mB_n}$, T^0_B. Temperaturile de completă topire a amestecurilor binare se înscriu pe o curbă liquidus, caracterizată prin două minime în e_1 și e_2: eutecticul binar e_1, cuprins între A și A_mB_n are cea mai coborîtă temperatură de topire dintre toate amestecurile posibile din acest domeniu; eutecticul binar e_2, cuprins între A_mB_n și B, are de asemenea cea mai coborîtă temperatură de topire dintre amestecurile învecinate. Este de remarcat că, diagrama sistemului A — B se împarte în două subsisteme:

Subsistemul binar I A—A_mB_n, corespunzînd unui sistem binar elementar, cu eutecticul binar e_1.

Subsistemul binar II A_mB_n — B, corespunzînd unui sistem binar elementar cu eutecticul binar e_2.

Mecanismul solidificării și topirii. Acest mecanism discutat pe larg la sistemul binar elementar este valabil, atît cantitativ cît și calitativ, pentru fiecare din cele două subsisteme binare în parte. Pe diagramă s-a înscris faza de cristalizare primară care stă în echilibru cu topiturile respective și anume:

În *perioada primară* de cristalizare, amestecurile, a căror compoziție se află pe abscisă între A și e_1, separă cristale A din lichid; amestecurile, a căror compoziție este cuprinsă între e_1 și e_2, separă cristale de A_mB_n; amestecurile ce se situează între e_2 și B separă cristale B din lichid.

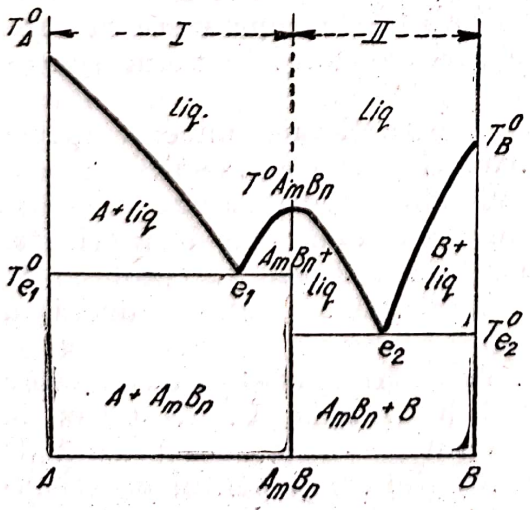


Fig. 4.17. Echilibre termice la sistemul binar cu compus congruent.

În ceea ce privește *perioada de cristalizare secundară* se constată că amestecurile din subsistemul binar (I) A — A_mB_n termină solidificarea la temperatura $T^0_{e_1}$; la temperatura eutecticului e_1 cristalizează $A + A_mB_n$; amestecurile din subsistemul binar (II) A_mB_n — B termină solidificarea la temperatura $T^0_{e_2}$; la temperatura eutectică e_2 solidifică $A_mB_n + B$.

Din toate amestecurile sistemului A — B numai amestecul corespunzînd compusului A_mB_n se comportă ca un sistem unar, avînd un punct de topire fix; compusul

Scanned with OKEN Scanner

A_mB_n cu punct de topire fix, se spune că are *topire congruentă*. Toate celelalte amestecuri ale sistemului au interval de topire (exceptînd compoziţiile eutectice e_1 şi e_2).

Reguli de parageneză. Sistemul binar cu un compus chimic congruent se împarte în două subsisteme binare elementare, avînd fiecare cîte un eutectic binar. Pentru fiecare subsistem se respectă următoarele reguli:

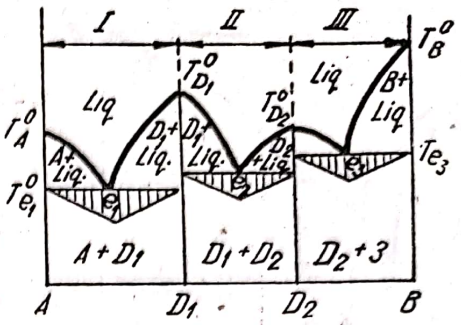


Fig. 4.18. Efecte termice la sisteme binare cu compuşi congruenţi.

- Toate amestecurile situate într-un anumit subsistem binar ascultă de eutecticul subsistemului respectiv, înţelegînd prin aceasta că începutul topirii, sau sfîrşitul solidificării, are loc la temperatura eutecticului subsistemului binar. Aşa de exemplu, la amestecurile din subsistemul binar (I) $A - A_mB_n$ topirea începe la e_1, iar la cele din subsistemul binar (II) $A_mB_n - B$ începe topirea — (respectiv se termină solidificarea) — la e_2;
- Toate amestecurile situate într-un anumit subsistem binar au drept constituenţi finali de cristalizare componenţii marginali ai subsistemului respectiv. Aceşti constituenţi se numesc c o n s t i t u e n ţ i d e p a r a g e n e z ă de echilibru termic. Astfel, amestecurile din subsistemul binar (I) $A - A_mB_n$ au constituenţi $A + A_mB_n$, iar cele din subsistemul (II) $A_mB_n - B$ au constituenţi $A_mB_n + B$;
- Aplicaţiile cantitative ale procesului de solidificare, analizate pentru sistemul binar elementar, sînt valabile pentru fiecare din subsistemele binare în parte.

Efecte termice. Consideraţiile privind efectele termice în cazul sistemului binar elementar se aplică pentru fiecare subsistem binar în parte. Exemplul din fig. 4.18 reprezintă un sistem binar $A - B$ cu doi compuşi chimici D_1 şi D_2. Repartiţia efectelor termice la temperaturile eutectice arată că în fiecare subsistem binar (I, II, III) există pentru amestecurile eutectice cîte un maxim de efect termic şi că efectele termice eutectice sînt nule pentru amestecurile corespunzînd compuşilor definiţi A, D_1, D_2, B.

4.3.6. SISTEME BINARE CU COMPUŞI INCONGRUENŢI ÎN PREZENŢA FAZEI LICHIDE

Un compus incongruent nu are punct de topire, deoarece se descompune la o temperatură inferioară acestuia; compusul nu este stabil peste o anumită temperatură numită p u n c t d e i n c o n g r u e n ţ ă.

Compusul A_mB_n (fig. 4.19) se descompune la temperatura $T^0_{g_2}$ în cristale B şi o topitură g_2 mai săracă în B, după relaţia

$$A_mB_n \overset{T^0_{g_2}}{\rightleftharpoons} B + \text{liq } g_2$$

Reacţia este reversibilă: topitura de compoziţie g_2 reacţionează cu B la T_{g_2} pentru a genera compusul A_mB_n. Fenomenul de incongruenţă are loc la un *punct fix de temperatură*, întrucît, după legea fazelor, la temperatura $T^0_{g_2}$ se găsesc în echilibru trei faze şi anume: $A_mB_n + B + \text{liq } g_2$, de unde rezultă: $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$. Pentru ca temperatura să poată creşte este necesar ca una din faze să dispară: la creşterea temperaturii se epuizează A_mB_n din mem-

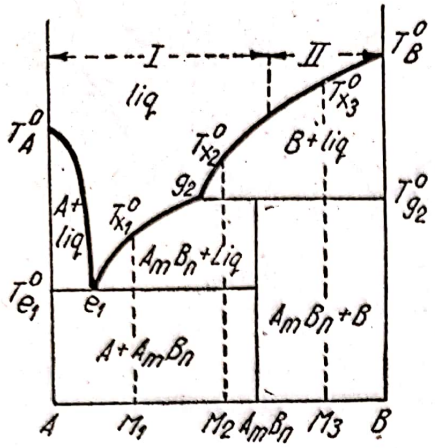


Fig. 4.19. Sistem binar cu compus incongruent în prezența fazei lichide.

brul întîi al ecuației, iar la coborîrea temperaturii se epuizează B, din membrul al doilea din ecuație.

Mecanismul solidificării și topirii — Resorbția. Solidificarea și topirea se pot urmări împărțind sistemul $A - B$ în două subsisteme binare (I) $A - A_mB_n$ și (II) $A_mB_n - B$.

Amestecurile din subsistemul binar (I) $A - A_mB_n$ se solidifică unele fără resorbție, altele cu resorbție totală.

• Exemplul de solidificare *fără resorbție* îl constituie amestecul M_1 (fig. 4.19). Solidificarea are loc în două perioade:

Perioada 1-a de la $T^0_{x_1} - T^0_{e_1}$; din lichid cristalizează componentul A_mB_n, întrucît $T^0_{x_1} < T^0_{g_2}$, cînd A_mB_n este stabil. Sistemul este univariant; $2 + V = 2 + 1$; $V = 1$.

Perioada 2-a la $T^0_{e_1}$ din lichidul de compoziție a eutecticului e_1 cristalizează simultan $A_mB_n + A + \text{liq} \cdot e_1$. Sistemul este invariant; $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$, pînă cînd una din faze se epuizează, și anume cea lichidă. La temperatura $T^0_{e_1}$, prin epuizarea fazei lichide, masa este complet solidificată și este alcătuită din constituenții $A_mB_n + A$.

• Exemplu de solidificare *cu resorbție totală* îl constituie masele a căror compoziție pe diagramă este cuprinsă între g_2 și A_mB_n. Se ia ca exemplu amestecul M_2. Solidificarea se succede în patru perioade:

Perioada 1-a de la $T^0_{x_2} - T^0_{g_2}$: din lichid cristalizează componentul B întrucît $T^0_{x_2} > T^0_{g_2}$ la care A_mB_n se descompune. Sistemul este univariant $V = 1$, lichidul pierde din B pe măsura cristalizării. La temperatura T_{g_2}, lichidul are compoziția g_2.

Perioada 2-a la T_{g_2} este perioada de resorbție totală care are loc după ecuația:

$$B + \text{liq } g_2 \xrightarrow{T^0_{g_2}} A_mB_n$$

Sistemul la $T^0_{g_2}$ este invariant, întrucît se găsesc în prezență trei faze: $3 + V = 2 + 1$, $V = 0$; temperatura rămîne staționară pînă cînd toată cantitatea de B se dizolvă în topitura g_2. Acesta este fenomenul de resorbție totală a cristalelor B depuse primar.

Perioada a 3-a de la $T^0_{g_2} - T^0_{e_1}$: prin resorbția cristalelor B, sistemul a devenit univariant, temperatura scade treptat și cristalizează A_mB_n; prin sărăcirea topiturii în A_mB_n, ea atinge la $T^0_{e_1}$ compoziția eutecticului binar e_1. În această perioadă sistemul este univariant $2 + V = 2 + 1$; $V = 1$.

Perioada a 4-a la $T^0_{e_1}$: din lichidul de compoziție e_1 cristalizează simultan $A_mB_n + A + \text{liq } e_1$. Sistemul este invariant, întrucît sînt prezente trei faze: $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$, temperatura rămîne staționară pînă cînd faza lichidă se epuizează și masa este complet solidificată.

Se observă, că toate amestecurile cuprinse în subsistemul binar $A - A_mB_n$, după solidificare, au ca constituenți finali $A + A_mB_n$, deși pentru unele amestecuri a apărut ca fază primară în procesul de solidificare și cristale de B; acest component nu mai apare final, întrucît s-a resorbit complet. Temperatura la care se termină solidificarea, respectiv începe topirea amestecurilor din subsistemul binar $A - A_mB_n$ este $T^0_{e_1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecurile din subsistemul II $B - A_mB_n$ se solidifică cu resorbție parțială. Procesul de solidificare se poate urmări luînd ca exemplu amestecul M_3. Solidificarea are loc în două perioade:

Perioada 1-a de la $T^0_{x_2} - T^0_{g_2}$: din lichid cristalizează componentul B + liq. Sistemul este univariant $V = 1$, lichidul sărăcește în B pe măsură ce acesta cristalizează. La temperatura $T^0_{g_2}$, lichidul are compoziția g_2.

Perioada a 2-a la $T^0_{g_2}$: la această temperatură, conform ecuației menționate, topitura g_2 generează componentul $B + A_mB_n$ + liq g. Sistemul este invariant la $T^0_{g_2}$, întrucît se găsesc în echilibru 3 faze: $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$; temperatura rămîne staționară pînă ce una din faze și anume cea lichidă, se epuizează, cînd masa este complet solidificată. Constituenții masei solidificate sînt $B + A_mB_n$.

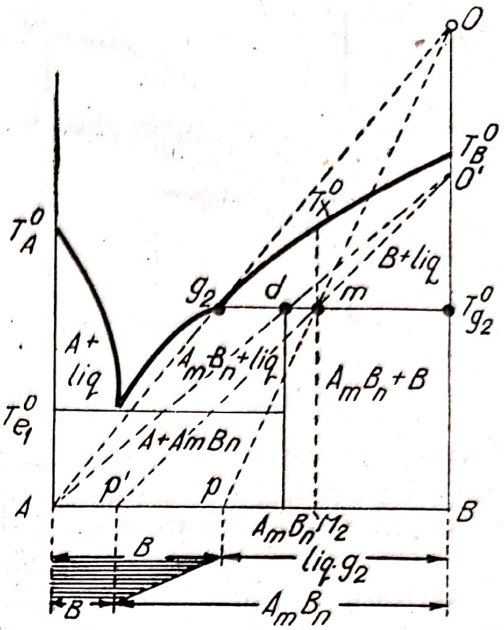


Fig. 4.20. Resorbția parțială la peritectic.

Amestecurile din subsistemul $B - A_mB_n$ sfîrșesc solidificarea prin epuizarea topiturii g_2; ea ține loc de eutectic pentru acest subsistem binar; topitura g_2 poartă numele de peritectic (grecește — topire în jur) binar. Spre deosebire de eutectic, în topitura peritectică are loc și fenomenul de resorbție parțială.

Pentru a pune în evidență acest fenomen de resorbție parțială se va face o considerație cantitativă (fig. 4.20). Prin coborîrea temperaturii la T_{g_2}, amestecul M_2 se găsește împărțit după regula pîrghiei între B și topitura g_2; epura arată că, în prima perioadă de solidificare s-a depus $B = Ap\%$. La solidificarea completă, amestecul M_2 se găsește împărțit după regula pîrghiei între A_mB_n și B. În etapa a doua, epura arată $B = Ap'\%$. Cum $Ap > Ap'$, rezultă că inițial s-a separat o cantitate mai mare de B, care, ulterior, s-a resorbit parțial; cantitatea de component B resorbit este $pp'\%$.

Reguli de parageneză. Sistemul binar cu compus chimic incongruent se împarte în 2 subsisteme binare.

Toate masele cuprinse în subsistemul binar (I) $A - A_mB_n$ ascultă de eutecticul binar e_1 al subsistemului respectiv, adică încep topirea, respectiv sfîrșesc solidificarea, la temperatura eutecticului binar e_1; după solidificare au drept constituenți finali, compușii marginali ai subsistemului; unele mase prezintă resorbție totală.

Toate masele cuprinse în subsistemul binar $A_mB_n - B$ ascultă de peritecticul binar g_2, care ține loc de eutectic pentru toate masele din acest subsistem binar; ele încep topirea, respectiv sfîrșesc solidificarea, la temperatura peritecticului binar g_2; după solidificare au ca componenți finali compușii care mărginesc subsistemul; la solidificare are loc resorbția parțială a unuia din componenți.

Efectele termice. Sînt arătate în diagrama din fig. 4.21. Apar două maxime de repartiție, la e_1 și g_2. În diagramă se arată, de asemenea, analizele termice pentru diferite amestecuri caracteristice din sistemul AB. Interesante sînt masele cu două paliere invariante, exemplu amestecul M_2, de tipul celor cu resorbție

Scanned with OKEN Scanner

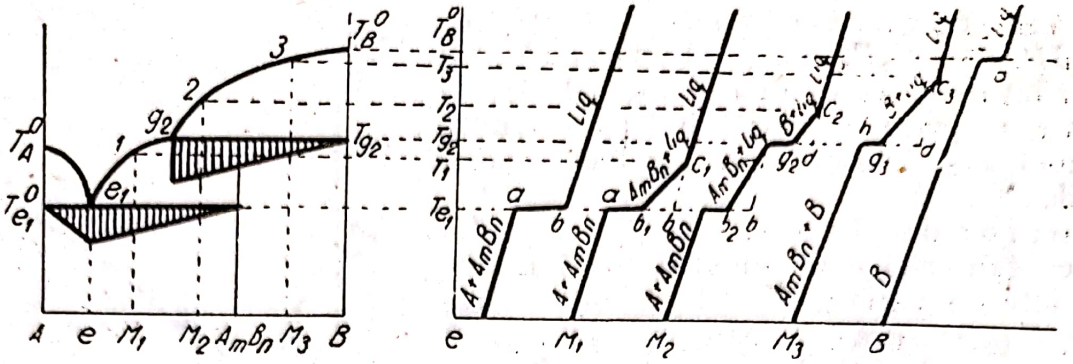


Fig. 4.21. Efecte termice la sisteme binare cu compuși chimici incongruenți.

totală; la aceste amestecuri apar pe curba analizelor termice paliere atît la T_{e_1} cît și la T_{g_1}, care, după cum s-a văzut la mecanismul topirii și solidificării, sînt puncte invariante.

Tratamente termice — Echilibre întrerupte. Pe lîngă cazurile de echilibre întrerupte arătate anterior, la sistemele binare cu compuși incongruenți mai intervin și acelea care sînt în legătură cu resorbția. Fenomenul de resorbție comportă o anumită viteză de reacție; cu cît viscozitatea topiturii g_2 este mai mare, reacția este mai anevoioasă. La tratamentele termice de răcire rapidă, resorbția nu are loc și se pot întîlni următoarele trei cazuri:

Tratament de răcire lentă — Solidificare de echilibru complet. Pentru aceasta, s-a dedus pe epură (fig. 4.22) punctul 0, din care a rezultat punctul p.

Tratament de răcire bruscă. Solidificare fără resorbție, topitura g_2 rămînînd o sticlă (fig. 4.22). În acest caz, masa solidificată este constituită din cristale primare B și sticlă de compoziție g_2. Pentru a exprima procentual cantitățile de component B și sticlă, s-a determinat pe epură punctul 0', din care a rezultat punctul p'.

Pe grafic, se deduce că la răcirea bruscă cantitatea de compus B, care se resoarbe este mai mare decît la răcirea lentă. Mai este de observat că, la răcirea bruscă componentul incongruent A_mB_n nu apare în masele astfel tratate.

Tratament de răcire moderată. Solidificare fără resorbție topitura g_2 cristalizînd independent (fig. 4.22). Dacă răcirea este moderată, totuși insuficient de lungă pentru a obține resorbția, cristalizează la început componentul B pînă la temperatura $T^0_{g_2}$ și apoi, fără să mai aibă loc resorbția, topitura de compoziție g_2 poate cristaliza independent, ca și cînd ar fi un amestec topit de această compoziție. În acest caz, continuă să cristalizeze A_mB_n; topitura sărăcită își modifică compoziția pînă la cea a eutecticului binar e_1, cînd cristalizează simultan componenții A și A_mB_n. Se observă că, la cristalizarea independentă, contrar regulei paragenezelor, masa este alcătuită final din trei componenți $B + A + A_mB_n$. La microscop, componentul de cristalizare primară rămas neresorbit apare corodat și înconjurat de componenții de cristalizare secundară.

Pentru a deduce procentul de A și A_mB_n, rezultat din cristalizarea independentă a topiturii g_2, s-a determinat pe epură punctul „0" din care a rezultat punctul p". Din grafic se deduce că, la răcirea moderată, cantitatea de compus incongruent A_mB_n este mai mică decît la tratamentul de răcire lentă; conținutul de compus incongruent A_mB_n este diminuat în favoarea compușilor B și A care sînt în proporție mai mare.

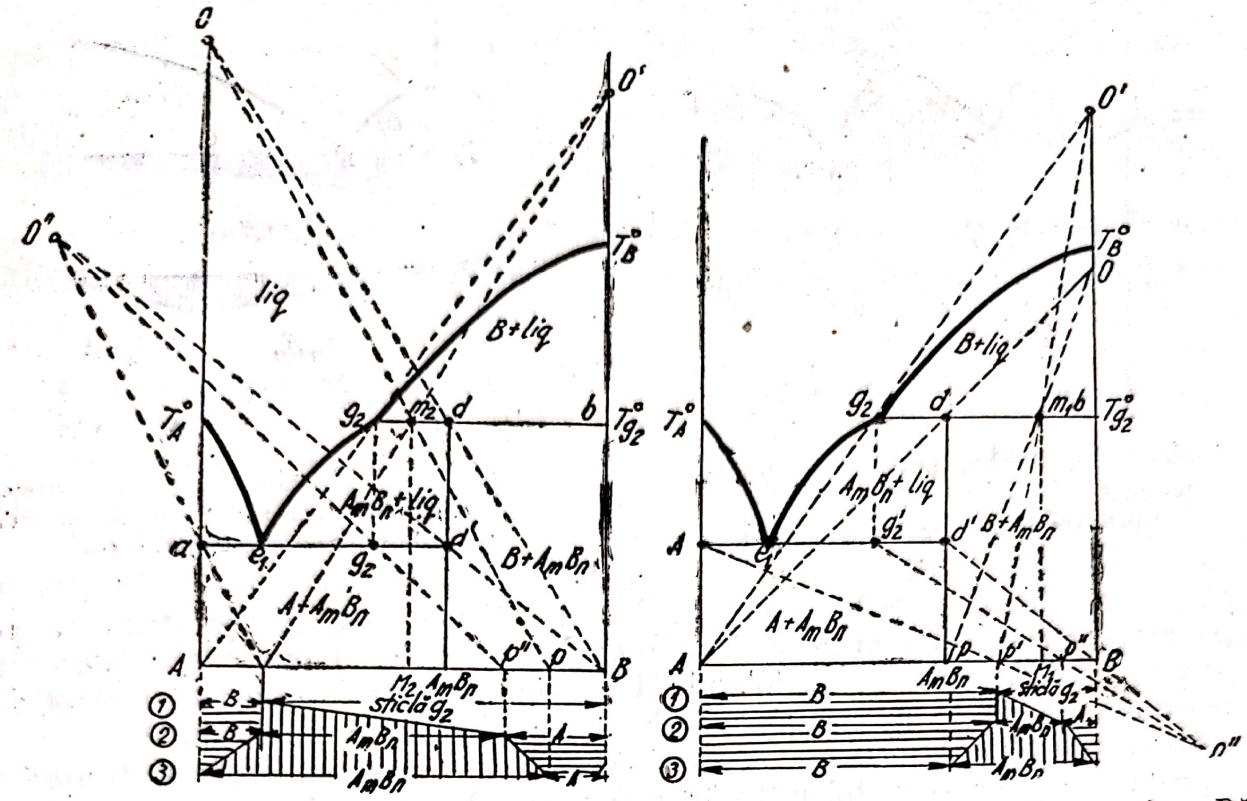


Fig. 4.22. Solidificarea fără resorbție la tratamente termice, în cadrul sistemelor binare. 1 — Răcire bruscă, topitura S_2 rămîne sticlă; 2 — răcire moderată, S_2 cristalizează independent; 3 — răcire lentă, echilibru complet.

Reguli de tratament termic;

Tratamentul de răcire bruscă favorizează componentul care se resoarbe și dezavantajează componentul incongruent. Dacă răcirea bruscă se face de la o temperatură superioară celeia a peritecticului, compusul incongruent nu mai apare ca constituent al masei solidificate.

Tratamentul de răcire lentă favorizează componentul incongruent și dezavantajează componentul care se resoarbe.

Dacă la masele oxidice tehnice, componentul care se resoarbe este valoros, atunci pentru a-l favoriza și a obține mase cu un conținut cît mai mare din acest component, se recomandă a se aplica un tratament de răcire bruscă de la temperatura peritecticului respectiv. Dacă componentul incongruent A_mB_n este un component valoros, se recomandă un tratament de răcire lentă.

4.3.7. SISTEMELE BINARE CU COMPUȘI INCONGRUENȚI ÎN FAZĂ SOLIDĂ

Un compus chimic incongruent în fază solidă se descompune la o anumită temperatură fără prezența unei topituri:

$$A_mB_n \rightleftharpoons^{T_g^0} mA + nB$$

Descompunerea compusului A_mB_n are loc la un punct fix de emperatură; în adevăr, la temperatura T_g^0 sînt în echilibru trei faze solide $A_mB_n + A + B$, iar

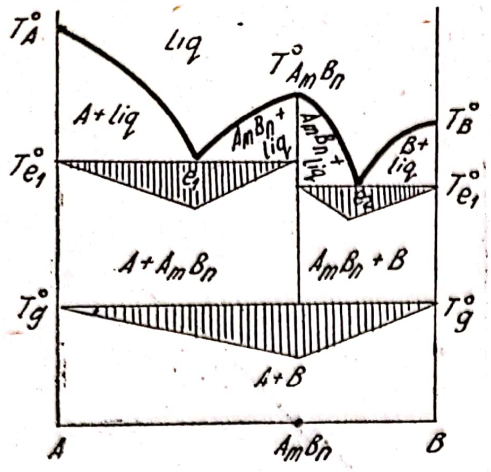


Fig. 4.23. Sistem binar cu compus incongruent în fază solidă, stabil deasupra unei limite de temperatură.

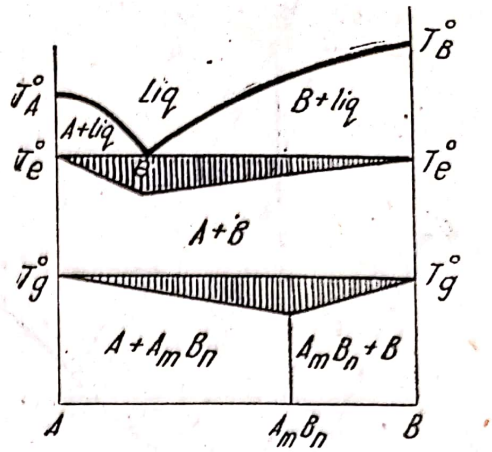


Fig. 4.24. Sistem binar cu compus incongruent în fază solidă, stabil sub o limită de temperatură.

după legea fazelor $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$. Pentru ca temperatura să poată crește este necesar ca membrul I să se epuizeze; de asemenea la scăderea temperaturii, este necesar ca membrul II al ecuației să se epuizeze; reacția este reversibilă. Se întîlnesc trei cazuri de incongruență în fază solidă:

Compusul incongruent este stabil deasupra unei anumite limite de temperatură. Compusul A_mB_n fiind stabil la temperaturi $> T^0_g$, sistemul $A - B$ prezintă două subsisteme binare $A - A_mB_n$ și $A_mB_n - B$, fiecare avînd cîte un eutectic binar e_1 și e_2 numai la temperaturi $> T^0_g$ (fig. 4.23). Amestecuri din ambele subsisteme binare solidifică normal. Cînd masa complet solidificată atinge temperatura T^0_g, componentul A_mB_n se descompune în stare solidă, în $A + B$. La această temperatură T^0_g, sistemul este invariant și temperatura rămîne staționară pînă ce compusul A_mB_n se epuizează. Repartiția efectelor termice la punctele invariante este prezentată în diagramă (fig. 4.23).

Compusul incongruent este stabil sub o anumită limită de temperatură. Compusul A_mB_n, fiind stabil la temperaturi inferioare lui T^0_g, sistemul $A - B$ prezintă-cele două subsisteme binare numai la temperaturi $< T^0_g$ (fig. 4.24). Sistemul $A - B$ are un singur eutectic binar. La temperatura T^0_e masele sînt solidificate și alcătuite din constituenți $A + B$; la atingerea temperaturii T^0_g are loc reacția în stare solidă; $mA + nB \xrightarrow{T^0_g} A_mB_n$ în așa fel că masele cuprinse în subsistemul $A - A_mB_n$ vor avea ca constituenți finali $A + A_mB_n$, iar cele din subsistemul binar $A_mB_n - B$ vor avea drept constituenți finali $A_nB_n + B$. Temperatura T^0_g este un punct invariant. Repartiția efectelor termice la punctele nonvariante sînt arătate pe diagramă.

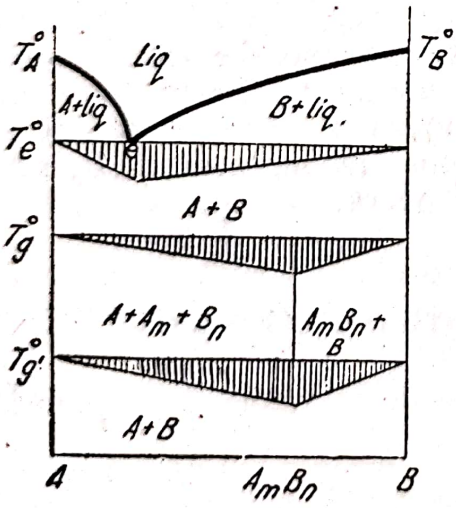


Fig. 4.25. Sistem binar cu compus incongruent în fază solidă, stabil între două limite de temperatură.

Compusul incongruent este stabil între două limite de temperatură. Compusul A_mB_n este stabil la temperaturi cuprinse între limitele $T^0_g - T^0_{g'}$, (fig. 4.25); el se descompune atît deasupra temperaturii T^0_g, cît și sub temperatura $T^0_{g'}$. Sistemul $A - B$ prezintă două subsisteme binare $A - A_mB_n$ și $A_mB_n - B$, numai în intervalul de temperatură $T^0_g - T^0_{g'}$.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul are un singur eutectic; toate masele $A - B$ sînt complet solidificate la T_e^0 fiind alcătuite din $A + B$. Continuînd răcirea, la atingerea temperaturii T_g^0 are loc reacţia $mA + nB \xrightarrow{T_g^0} A_mB_n$; temperatura T_g^0 este un punct invariant. Continuînd răcirea, la temperatura $T_{g'}^0$, componentul A_mB_n se descompune din nou, $A_mB_n \xrightarrow{T_{g'}^0} mA + nB$; la temperatura ordinară masele sînt constituite din $A + B$; temperatura $T_{g'}^0$, este, de asemenea, un punct invariant.

4.3.8. TRANSFORMĂRI POLIMORFE LA SISTEME BINARE

La sistemele binare se întîlnesc transformări polimorfe în prezenţa fazei lichide şi transformări polimorfe în faza solidă.

Transformări polimorfe în prezenţa fazei lichide. În diagrama din fig. 4.26 se prezintă cazul unui sistem binar $A - B$; compusul A are două stări polimorfe $\alpha \cdot A \underset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \beta A$, în care caz $T_t^0 > T_e^0$. Mecanismul solidificării amestecului M are loc în următoarele etape:

- Perioada 1-a de la T_x la T_t: cristalizează primar cristale α-A din lichid. În această perioadă, sistemul este univariant ($V = 1$), fiind în prezenţă două faze.
- Perioada a 2-a, la temperatura T_t^0, are loc transformarea polimorfă $\alpha - A \underset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \beta - A$; sistemul se găseşte în echilibru în prezenţa a trei faze $\alpha - A + \beta - A +$ liq. Temperatura T_t^0 este un punct invariant, căci după legea fazelor $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$. Temperatura rămîne staţionară pînă ce $\alpha - A$ se epuizează transformîndu-se complet în $\beta - A$.
- Perioada a 3-a, de la T_t^0 la T_e^0, are loc cristalizarea de $\beta - A$ din lichid. Lichidul sărăcindu-se în $\beta - A$, pe măsura scăderii temperaturii, ajunge la compoziţia eutecticului e.
- Perioada a 4-a, la T_e^0, are loc cristalizarea simultană de $\beta - A + B +$ liq. Temperatura T_e^0 este un punct invariant, fiind în echilibru trei faze ($V = 0$) După epuizarea fazei lichide masa este complet solidificată şi alcătuită din $\beta - A + B$.

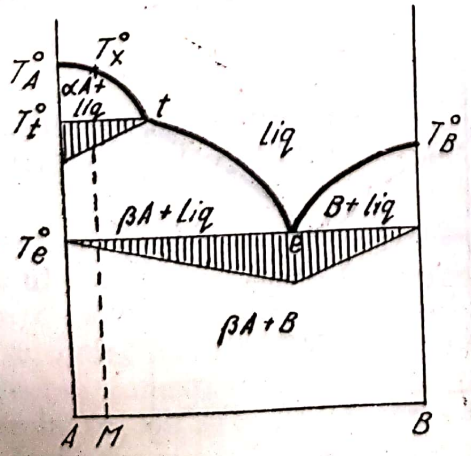


Fig. 4.26. Sistem binar cu transformări polimorfe în prezenţa fazei lichide.

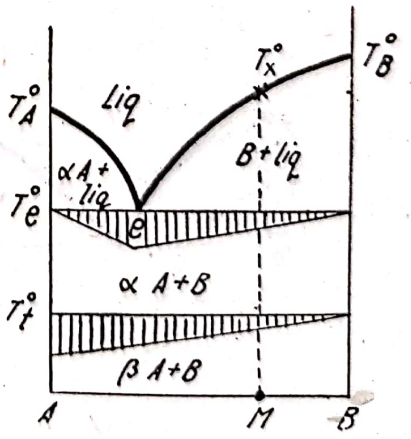


Fig. 4.27. Sistem binar cu transformări polimorfe în fază solidă.

Scanned with OKEN Scanner

Repartiția efectelor termice la punctele invariante este prezentată în diagramă; la temperatura de transformare polimorfă T_t^0 apare un efect termic care are un maxim la compusul pur A și se anulează la inflexiunea de transformare t pe curba liquidus, deosebindu-se în felul acesta de inflexiunea de incongruență g, unde efectul termic prezintă un maxim. Diagrama de repartiție a efectelor termice arată că la analiza termică a masei M vor apărea două paliere, la T_e^0 și T_t^0, corespunzînd celor două puncte invariante semnalate în mecanismul solidificării.

Transformări polimorfe în fază solidă. În diagrama din fig. 4.27 se arată cazul unui sistem binar A -- B cînd compusul A prezintă două stări polimorfe:

$\alpha - A \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \beta - A$, cînd $T_t^0 < T_e^0$

Urmărind mecanismul solidificării la amestecul M, are loc în următoarele etape:

• Perioada 1-a, de la $T_x^0 - T_e^0$, cristalizează primar B din lichid. În această perioadă, sistemul este univariant ($V = 1$), fiind în prezență două faze:

• Perioada a 2-a, la T_e^0, cristalizează simultan $B + \alpha - A +$ liq e, temperatura fiind invariantă ($V = 0$) pînă la epuizarea fazei lichide. Masa solidificată este alcătuită din $\alpha - A + B$.

• Perioada a 3-a, la T_t^0, are loc transformarea $\alpha - A \overset{T_t^0}{\rightarrow} \beta - A$, la această temperatură sînt prezentate 3 faze solide $\alpha - A + \beta - A + B$, sistemul fiind invariant ($3 + V = 2 + 1$; $V = 0$) pînă ce una din faze și anume $\alpha - A$ se transformă complet în $\beta - A$.

• Perioada a 4-a, sub T_t^0, masa este complet solidificată, fiind alcătuită din $\beta - A + B$ ($V = 1$).

Repartiția efectelor termice la punctele invariante este arătată pe diagramă; în cazul de față la analiza termică se vor constata două paliere la T_t^0 și T_e^0.

Sisteme binare cu compuși polimorfi monotropi (compuși instabili). Prin compuși instabili se înțeleg acei compuși chimici a căror formă de cristalizare apare numai din cristalizarea anumitor topituri binare. Diagramele de echilibru termic prezintă în acest caz mai multe eutectice.

Sisteme binare cu unul din componenți cu stare instabilă (fig. 4.28, a) [97, 98]. Se presupune că, componentul A are o formă instabilă A'; punctele de topire ale formei A și A' sînt la T_A^0, respectiv $T_{A'}^0$.

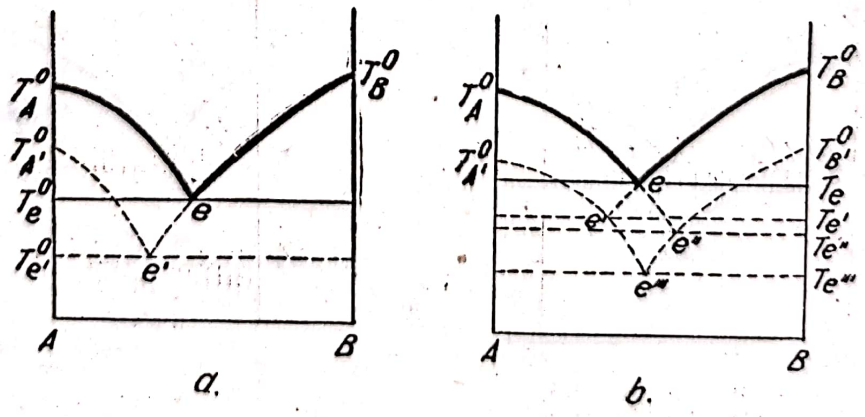


Fig. 4.28. Sisteme binare cu compuși polimorfi cu stare instabilă. Bakhuis, Roozeboom [98] Tammann [97]

Scanned with OKEN Scanner

Din topituri poate apare forma A și atunci curba liquidus este $T^0_A - e - T^0_B$ cu eutecticul binar e la T^0_e; în anumite condiții poate apărea din topituri forma A', curba liquidus fiind $T_{A'} - e' - T_B$ cu eutecticul binar e' la $T^0_{e'}$.

Sisteme binare cu ambii componenți cu stare instabilă. Fie componentul A și A' cu puncte de topire T^0_A și $T^0_{A'}$ și componentul B, B' cu puncte de topire T_B și $T_{B'}$ (fig. 12.48, b). În cazul cînd din topituri cristalizează formele A și B, sistemul prezintă eutecticul binar e; în cazul cînd din topituri cristalizează formele A' și B, sistemul prezintă eutecticul e'. În cazul cînd apar formele cristaline A și B', pe curba liquidus, eutecticul apare în e'', iar în cazul cînd din topituri apar formele A' și B' pe curba liquidus, eutecticul se situează în e''.

Rezultă regula că, eutecticul cu formele stabile se găsește totdeauna la temperatura mai ridicată; formele instabile dau eutectice la temperaturi mai scăzute.

4.3.9. SISTEME BINARE COMPLEXE

În afara cazurilor simple expuse, se întîlnesc de cele mai multe ori sisteme binare complexe, ca cel din fig. 4.29. Sistemul $A - B$ prezintă doi compuși chimici dintre care D_1 este un compus congruent cu trei forme polimorfe:

$$\alpha - D_1 \overset{T^0_{t_1}}{\rightleftharpoons} \beta - D_1 \overset{T^0_{t_2}}{\rightleftharpoons} \gamma D_1$$

una din transformări avînd loc în prezența fazei lichide, cealaltă în fază solidă. D_2 este un compus chimic incongruent, cu două forme polimorfe:

$$\alpha - D_2 \overset{T^0_{t_3}}{\rightleftharpoons} \beta - D_2$$

Cele trei subsisteme binare I, II, III ale sistemului $A - B$ pot fi urmărite pe diagramă, de unde rezultă mecanismul solidificării și al transformăriilor polimorfe pentru fiecare subsistem în parte. Repartiția efectelor termice arată că, aproape toate cazurile elementare studiate pînă în prezent se regăsesc în cadrul acestui sistem complex.

4.3.10. SISTEME BINARE CU IZOMORFIE CONTINUĂ

Mecanismul solidificării și topirii. Fie sistemul binar $A - B$, în care cei doi componenți sînt izomorfi, putîndu-se substitui în orice limite (fig. 4.30). Dacă se fac diverse amestecuri $A - B$, care sînt aduse la topire și apoi lăsate să se răcească lent, determinîndu-se temperatura, la care începe să se depună primul cristal, se obține curba liquidus

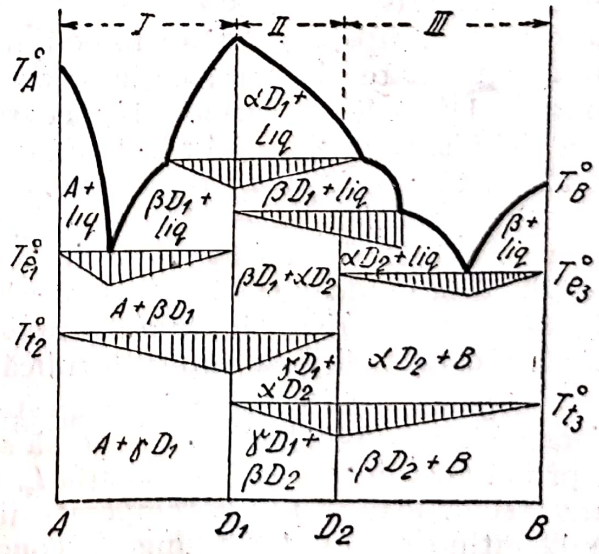


Fig. 4.29. Sistem binar complex.

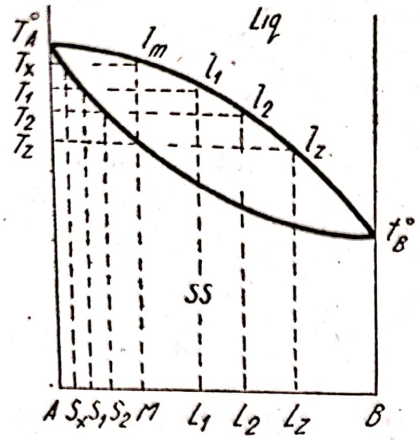


Fig. 4.30. Sistem binar cu izomorfie continuă.

între T_A° și T_B°; curba liquidus indică pentru fiecare amestec temperatura la care începe solidificarea. Curba liquidus este în acest caz o curbă continuă fără eutectic.

Dacă se cercetează felul cristalelor care încep să se depună în momentul cînd începe solidificarea, se constată că dintr-un anumit amestec M, a cărei topitură este l_m, se depun cristale mixte de o anumită compoziție S_x, care sînt mai bogate în A decît lichidul din care cristalizează; tot așa, dintr-o topitură l_1 încep să cristalizeze cristale mixte de compoziție S_1, mai bogate în A. Unind toate punctele $S_x - S_1 - S_2 -$ etc., de compoziția cristalelor mixte care încep să solidifice din diferite topituri binare se obține curba solidus.

Pentru a urmări mecanismul solidificării se ia ca exemplu un amestec M care se aduce la topire. Cînd temperatura scade și atinge temperatura T_x° (pe diagramă, la intersecția ordonatei punctului M cu curba liquidus) încep să cristalizeze cristale mixte de compoziția S_x. Aceasta înseamnă că topitura de compoziție l_m stă în echilibru cu cristalele mixte de compoziția S_x. Întrucît cristalele mixte sînt mai bogate în A decît topitura, aceasta sărăcește în component A; scăzînd temperatura la T_1°, lichidul va avea compoziția l_1. Ducînd coordonata punctului l_1 (conoda de temperatură) se obține pe curba solidus punctul S_1, care dă compoziția cristalelor mixte în echilibru cu lichidul l_1. Cristalele de compoziție S_x, inițial depuse, se modifică, cedînd A și îmbogățindu-se în B, pentru ca la temperatura T_1° să aibă compoziția S_1 și să fie în echilibru cu lichidul l_1. Scăzînd temperatura la T_2°, lichidul va avea compoziția l_2, iar cristalele mixte care stau în echilibru cu acest lichid sînt de compoziție S_2. Scăzînd temperatura la T_z°, lichidul are compoziția l_z, iar cristalele mixte S_m au compoziția M. Se observă că, la această temperatură, cristalele mixte au compoziția amestecului M, ceea ce înseamnă că tot amestecul s-a solidificat. Solidificarea amestecului a început la temperatura T_x° și s-a terminat la T_z°, ceea ce arată că solidificarea are loc într-un interval de temperatură. Se observă că, în tot timpul solidificării, prin scăderea temperaturii, lichidul se modifică după curba liquidus, iar cristalele mixte se modifică continuu după curba solidus. La oricare temperatură stau în echilibru un lichid și un cristal mixt, de anumite compoziții date de intersecția conodei de temperatură cu curbele liquidus și solidus. După legea fazelor, la fiecare temperatură sînt în echilibru două faze: una lichidă și una solidă: $2 + V = 2 + 1$, $V = 1$: sistemul este în tot timpul solidificării univariant; puncte invariante de temperatură nu apar.

Prin solidificare se obține final o masă omogenă alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte, de compoziția amestecului de la care s-a pornit, deși la început s-au format cristale mixte de altă compoziție. În procesul de solidificare, cristalele mixte primare au un conținut mai mare în acel component a cărui adiție la topitură ridică punctul de topire a acesteia.

Topirea amestecurilor binare este reciprocă solidificării: prin ridicarea temperaturii, amestecul M începe să se topească la temperatura T_z°, cînd apare o primă fază lichidă de compoziția l_z, mai bogată în componentul fondat B decît amestecul. Prin ridicarea temperaturii la T_2°, faza lichidă își schimbă compoziția îmbogățindu-se în A și ajunge la concentrația l_2, cînd cristalele mixte au compoziția S_2. La temperatura T_x°, compoziția lichidului corespunde amestecului M,

ceea ce înseamnă că întreg amestecul a intrat în topire; T^0_x este temperatura de sfîrșit a topirii.

Sisteme binare cu izomorfie continuă cu curbe liquidus—solidus cu minime, respectiv curbe liquidus—solidus cu maxime. Se întîlnesc sisteme binare cu izomorfie continuă a căror curbe liquidus și solidus au un minim, respectiv maxim (fig. 4.31), corespunzînd unui anumit amestec m, diagramele avînd aspectul curbelor de echilibru lichid — vapori cu azeotropi. Regula solidificării sistemelor binare izomorfe enunțată se aplică și în acest caz: astfel, amestecurile cuprinse între A și m separă ca fază cristalină primară cristale mixte mai bogate în A, component care ridică punctul de topire a amestecurilor din această parte a diagramei. Amestecurile cuprinse pe diagramă între m și B separă cristale mixte primare mai bogate în B, întrucît componentul B ridică punctul de topire a amestecurilor din această parte a diagramei.

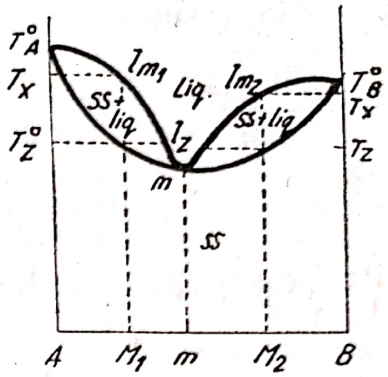


Fig. 4.31. Sistem binar cu izomorfie continuă cu curbe cu maxime și minime.

Se observă că, toate amestecurile binare $A - B$ au interval de topire și solidificare, cu excepția amestecului m, pentru care există un punct fix de topire și solidificare. Amestecul m se comportă ca un compus chimic definit; nu poate fi considerat însă compus chimic, întrucît nu poate fi scris sub forma stoechiometrică A_mB_n în care m și n să fie numere întregi. Amestecul m se aseamănă cu eutecticele binare, care de asemenea nu au interval de topire și solidificare, totuși nu are semnificația și rolul acestora.

4.3.11. RELAȚII CANTITATIVE LA SOLIDIFICAREA ȘI TOPIREA SISTEMELOR BINARE IZOMORFE

Diagramele de echilibru ale sistemelor binare izomorfe permit să se determine cantitativ, fazele lichide și solide, care coexistă la o temperatură dată; de asemenea, permit să se calculeze compoziția fazelor lichide și solide la temperatura dată.

Ca aplicație se consideră amestecul M, încălzit la temperatura T^0_x (fig. 4.32). Fie G — cantitatea amestecului; S — cantitatea de cristale mixte la T^0_x; $(G - S)$ — cantitatea de lichid la T^0_x.

La temperatura T^0_x se găsesc în echilibru cristale mixte de compoziție S_x și lichid de compoziție l_x. Se deduce:

în amestecul M cantitatea de component $B = (\overline{AM}/100) \cdot G$;

în cristale (S_x) cantitatea de component $B = (\overline{AS}/100) \cdot S$;

în topitura (l_x) cantitatea de component $B = (\overline{AL}/100)\ (G - S)$.

Se poate scrie relația:

$$B_{total} = B_{cristale\ mixte} + B_{lichid}.$$

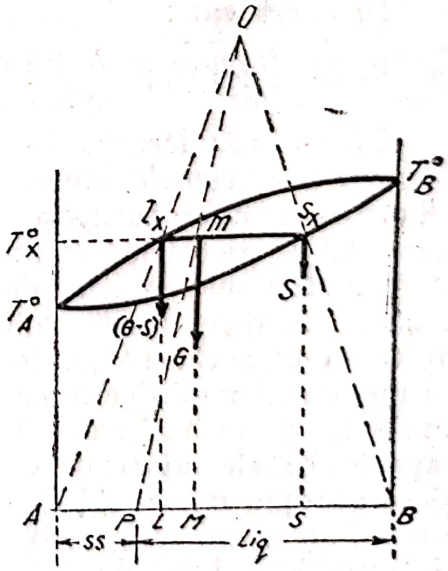


Fig. 4.32. Relații cantitative la solidificarea și topirea sistemelor binare izomorfe.

de unde rezultă:

$$\frac{\overline{AM}\cdot G}{100}=\frac{\overline{AS}\cdot S+\overline{AL}(G-S)}{100}=(\overline{AM}-\overline{AL})\cdot G=(\overline{AS}-\overline{AL})\cdot S=$$

$$=\overline{ML}\cdot G=\overline{LS}\cdot S$$

Solid (cristale mixte S_x): $S=\frac{\overline{ML}}{\overline{LS}}G$; (1)

Lichid (topitură l_x): $(G-S)=G-\frac{\overline{ML}}{\overline{LS}}\cdot G=\frac{\overline{LS}-\overline{ML}}{\overline{LS}}G=\frac{\overline{MS}}{\overline{LS}}\cdot G$, (2)

sau

$$\frac{\text{Lichid}}{\text{Solid}}=\frac{\overline{MS}}{\overline{ML}};\quad \text{Solid}+\text{Lichid}=G \tag{3}$$

Regula pîrghiei, pentru cazul sistemelor binare izomorfe, este demonstrată prin relațiile (1) și (2). O masă M, în echilibru la temperatura T^0_x, se descompune într-o fază lichidă l_x, și o fază solidă S_x, conform proporționalității între brațele pîrghiei determinate de punctele s o l i d—m a s ă—l i c h i d, care rezultă din diagrama de echilibru termic. Vectorul G, aplicat în punctul masei de pe pîrghia l_xS_x, se descompune în componentele solid S și lichid $(G-S)$, aplicat la extremitățile pîrghiei, conform raportului lungimii brațelor către lungimea pîrghiei.

Pentru a afla procentele de solid și lichid, se recurge la o construcție grafică ducînd dreptele BS_x și Al_x; prin punctul de intersecție 0 se duce dreapta $0m$ ce determină pe abscisă un punct p. Pîrghia l_x-m-S_x este împărțită proporțional cu abscisa în 100 părți; brațele pîrghiei în $l\ m$ și mS_x sînt proporționale cu Ap și Bp.

În acest caz:

$$\text{Solid}=Ap\%;\qquad \text{Lichid}=pB\% \tag{4}$$

Tratamente termice — Echilibre întrerupte — Vitrifierea. Fenomenul cristalizării la sistemele binare izomorfe este deosebit de dificil, întrucît, odată cu coborîrea temperaturii, se modifică simultan atît compoziția lichidului cît și compoziția cristalelor mixte. Solidificarea cristalelor mixte ideale se întîlnește frecvent la unele topituri de săruri și aliaje cu vîscozitate mică, pe cînd în cazul maselor oxidice aceste condiții ideale de echilibru se realizează greu. Astfel, în cazul discutat se poate întîmpla ca la răcire rapidă, cristalele primare S_1 să nu se mai modifice în cristale S_2, S_3-S_m; în acest caz, lichidele l_1, l_2, l_3 ... ... etc, c r i s t a l i z e a z ă i n d e p e n d e n t, în sensul că fiecare lichid separă cristale mixte de compoziție diferită; lichidul final este mai sărac în A și se apropie mai mult de extremitatea B. În cazul acesta, în loc să se obțină o masă omogenă cu un singur fel de cristal mixt, se obține o masă e t e r o g e n ă cu cristale mixte de diferite compoziții.

În natură, la solidificarea magmelor se observă o cristalizare pe zone: filonul întărit prezintă zone concentrice dintre care cele mai apropiate de centru sînt

Scanned with OKEN Scanner

mai bogate într-un component în timp ce zonele periferice sînt din ce în ce mai bogate în celălalt component.

La masele tehnice, din cauza difuziunii dificile are loc o cristalizare fracționată, cristalele primare fiind mai bogate în componentul care ridică punctul de topire al amestecului de la care s-a plecat; lîngă aceste cristale se depun cristale din ce în ce mai sărace în componentul refractar, iar ultimele resturi bogate în componentul fondant rămîn necristalizate sub formă de sticlă.

Vitrifierea—Sinterizarea maselor binare din sistemele izomorfe este posibilă datorită existenței unui interval de topire. Dacă proporția de fază lichidă este suficientă pentru a umple porii, atunci vitrifierea este completă (porozitate nulă); la răcire, faza lichidă poate rămîne în stare vitroasă. Se observă că, la sistemele izomorfe intervalul de temperatură între începutul și sfîrșitul topirii este de obicei mic, de aceea, vitrifierea în procesul tehnologic, întîmpină dificultăți.

O particularitate interesantă a maselor binare formate din sisteme izomorfe este posibilitatea realizării de porduse compacte lipsite de pori, prin creșterea unele în altele a cristalelor mixte. Produsul ars și răcit are porozitate aproape nulă, fără intervenția fazei lichide; în acest caz, așa-zisa „vitrifiere" are cu totul alt sens, fiind datorată unei sincristalizări omogene și compacte în întreaga masă a produsului.

4.3.12. SISTEME BINARE CU IZOMORFIE PARȚIALĂ, SISTEME BINARE IZOMORFE, CU TOPIRE EUTECTICĂ

Acestea fac tranziția între sistemele cu serie continuă de cristale mixte și cele cu eutectic și sînt o consecință a abaterii accentuate de la comportarea ideală. Sistemele cu izomorfie parțială sînt acelea la care substituirea lui B în A poate avea loc pînă la anumită limită a, iar substituirea lui A în B pînă la limita b (fig. 4.33). Cristalele mixte de compoziție a și b poartă numele de cristale mixte limită. În acest caz, sistemul are un eutectic e, curba liquidus coborînd de la T^0_A la e și de la T^0_B la e; curba solidus este întreruptă și coboară de la T^0_A la S și de la T^0_B la S'.

Mecanismul solidificării și topirii. Amestecurile binare din acest sistem se pot împărți în două tipuri în ceea ce privește mecanismul de solidificare.

Amestecuri în limitele de izomorfie. Acestea se plasează pe diagramă între A și a și între B și b (zonele hașurate). Se ia ca exemplu amestecul M_1; el începe solidificarea la T^0_x, cînd din lichidul l_x se depun cristale mixte de compoziția S_{x_1}. Prin scăderea temperaturii, lichidul pierde din A și compoziția se modifică după curba liquidus de la l_{x_1} la l_{z_1}. Cristalele mixte își modifică compoziția după curba solidus de la S_x la S_m. La temperatura T^0_z, cristalele mixte au compoziția amestecului M_1 și solidificarea se termină, lichidul final fiind l_z. Intervalul de solidificare este $T^0_{x_1} - T^0_{z_1}$ în care timp sînt prezente fazele solidă și lichidă, sistemul fiind

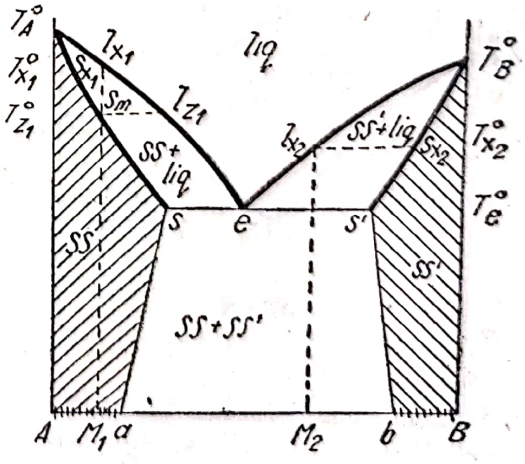


Fig. 4.33. Sistem binar cu izomorfie parțială cu eutectic.

univariant: $2b + V = 2 + 1$; $V = 1$. După solidificare, masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul SS. Mecanismul solidificării nu are nimic deosebit faţă de cel tratat la sistemele binare cu izomorfie continuă.

Amestecuri în afara limitelor de izomorfie. Aceste amestecuri se plasează pe diagramă între a şi b. Se ia ca exemplu amestecul M_2. Solidificarea are loc în două etape.

Perioada 1-a, de la T_{x_2} la T_e°, la temperatura T_{x_2} începe cristalizarea prin depunerea de cristale mixte de compoziţie S_{x_2} din lichidul l_{x_2}. Coborînd temperatura, lichidul pierde din B, compoziţia sa se modifică după curba liquidus de la l_{x_2} la e, iar compoziţia cristalelor mixte se modifică pe curba solidus de la S'_{x_2} la cristalul mixt limită S'. În această perioadă, sistemul este univariant, fiind alcătuit din două faze.

Perioada a 2-a, la T_e°, din lichidul eutectic de compoziţie e cristalizează simultan, cristalele mixte limită S' şi S. Sistemul este invariant, fiind alcătuit din trei faze: $S' + S + \text{liq}\ e$ cînd $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$. Temperatura T_e° este un punct invariant pînă ce una din faze (lichidul) dispare. Solidificarea se termină la temperatura T_e°. Masa solidificată este alcătuită din două feluri de cristale mixte şi anume $SS + SS'$.

De obicei, la sistemele binare cu izomorfie parţială, limita de izomorfie la temperatura ridicată este mai largă decît la temperatura scăzută. Cristalele limită S la temperatura T_x° au un conţinut mai mare de B decît cristalele limită a la temperatura ordinară. În timpul răcirii, cristalele limită S îşi schimbă compoziţia după curbele $S-a$ cedînd parţial B, respectiv cristalele limită S' se modifică după curba $S'-b$ cedînd A.

Acest dezamestec poartă numele de dezamestec pertitic; la silicaţi un exemplu tipic de dezamestec pertitic se întîlneşte la feldspaţii alcalini.

Un caz particular îl constituie cel din fig. 4.34, unde numai unul din componenţii sistemului prezintă izomorfe. În acest caz, în masa solidificată apar cristale mixte SS alături de componentul B.

În concluzie, regula este că amestecurile binare a căror compoziţie este cuprinsă în limitele de izomorfie sînt constituite, după solidificare, dintr-un singur fel de cristale mixte (SS sau SS'); cele cup-

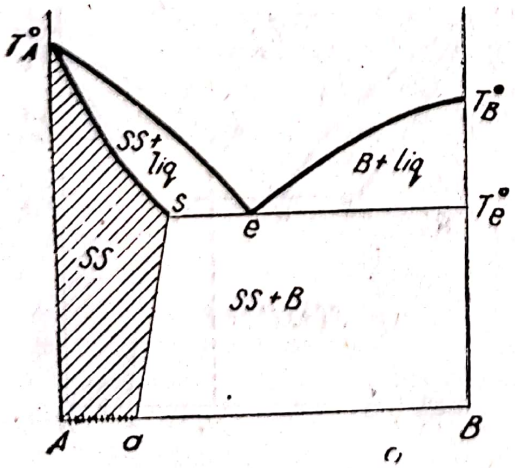


Fig. 4.34. Sistem binar cu un singur compus cu izomorfie parţială.

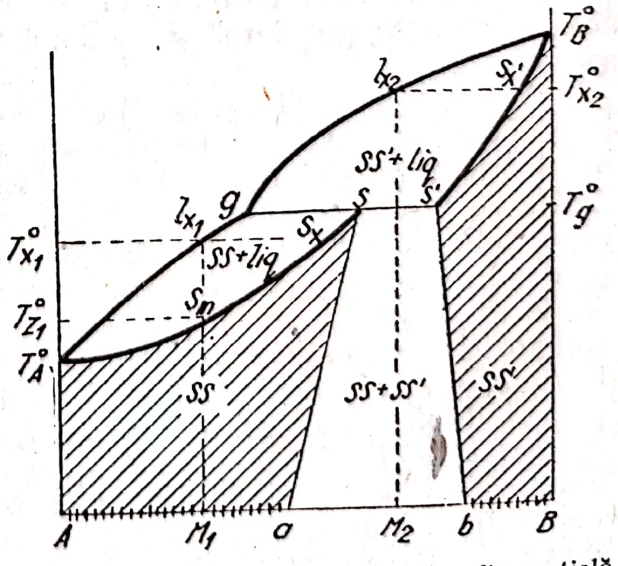


Fig. 4.35. Sistem binar cu izomorfie parţială cu resorbţie.

rinse în afara limitelor de izomorfie sînt din două feluri de cristale mixte limită ($SS + SS'$).

Sisteme binare izomorfe cu resorbție. Sistemul $A-B$ (fig. 4.35) prezintă o curbă liquidus continuu coborîtoare între T^0_B și g și apoi între g și T^0_A; curba solidus este întreruptă: de la T^0_B la S' și de la S la T^0_A. Cristalele mixte limită sînt S și S', la temperatura înaltă, respectiv a și b, la temperatura joasă.

Mecanismul solidificării și topirii. Din punctul de vedere al mecanismului solidificării, amestecurile din sistemul $A-B$ se împart în două categorii:

Amestecurile în limitele de izomorfie cuprinse între $A-a$ și $B-b$ (zone haşurate). Se ia ca exemplu amestecul M_1; el începe cristalizarea la $T^0_{x_1}$, cînd lichidul l_{x_1} depune cristale mixte S_x. Prin coborîrea temperaturii, lichidul pierde din B modificîndu-şi compoziția după curba liquidus de la l_{x_1} la l_{z_1}; cristalele mixte îşi modifică compoziția după curba solidus de la S_x la S_m. La $T^0_{z_1}$, cristalele mixte au compoziția amestecului M_1 și solidificarea se termină. Intervalul de solidificare este $T^0_x - T^0_z$ în care sînt în prezență două faze, sistemul fiind univariant. După solidificare, masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul SS. La solidificare nu apare fenomenul de resorbție.

Amestecurile în afara limitelor de izomorfie cuprinse între $a-b$. Se ia ca exemplu amestecul M_2; solidificarea are loc în două etape:

Perioada 1-a, de la T_{x_2} la T^0_g, cristalizarea începe cu cristale mixte S'_x, din lichidul l_{x_2}; prin coborîrea temperaturii la T^0_g, lichidul sărăcit treptat, urmează curba liquidus pînă atinge compoziția g; la temperatura T^0_g, cristalele mixte au compoziția cristalelor mixte limită S'.

Perioada 2-a la T^0_g: din lichidul g se depun atît cristale mixte limită S' cît și S. Sistemul este invariant la această temperatură ($V = 0$), fiind alcătuit din trei faze $S + S' + \text{liq } g$; faza lichidă se epuizează și masa solidificată este alcătuită din două feluri de cristale mixte $SS + SS'$. La temperatura T^0_g are loc resorbția parțială a cristalelor primare S' în lichidul g după ecuația:

$$S' + \text{liq } g \overset{T^0_g}{\rightleftharpoons} S$$

Pentru a se determina cantitativ fenomenul resorbției s-a construit epura din fig. 4.36. La sfîrșitul perioadei primare, amestecul M_2 se împarte între topitura g și cristalele mixte S'. Conținutul de cristale $S' = \overline{Ap}\ \%$. După epuizarea lichidului g, masa M_2 se împarte între cristalele mixte S' și S. Conținutul de cristale $S' = \overline{Ap'}\ \%$; se vede că $\overline{Ap}\ \% > \overline{Ap'}\ \%$. Diferența $\overline{Ap} - \overline{Ap'}$ reprezintă cristalele primare S' resorbite. În cazul unui tratament de răcire rapidă, la T^0_g resorbția nu are loc și masa solidificată este mai bogată în cristale mixte SS' decît dacă este răcită lent.

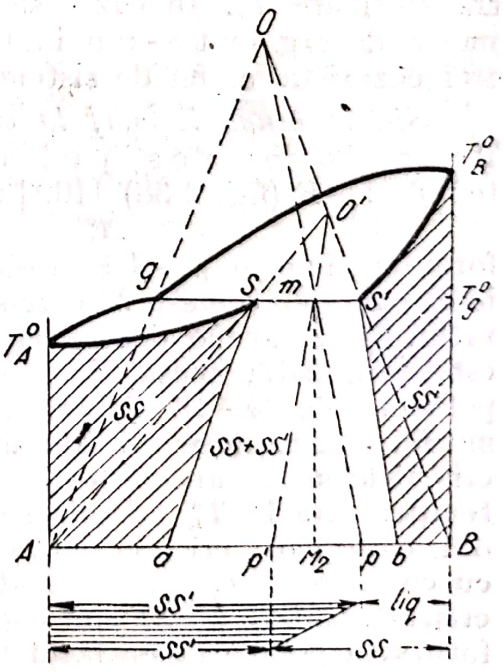


Fig. 4.36. Relații cantitative cu resorbție la sisteme binare izomorfe.

Sisteme binare cu izodimorfie. Cînd compușii A și B au cîte o formă instabilă A' și B', care nu există sub formă de compuși puri dar

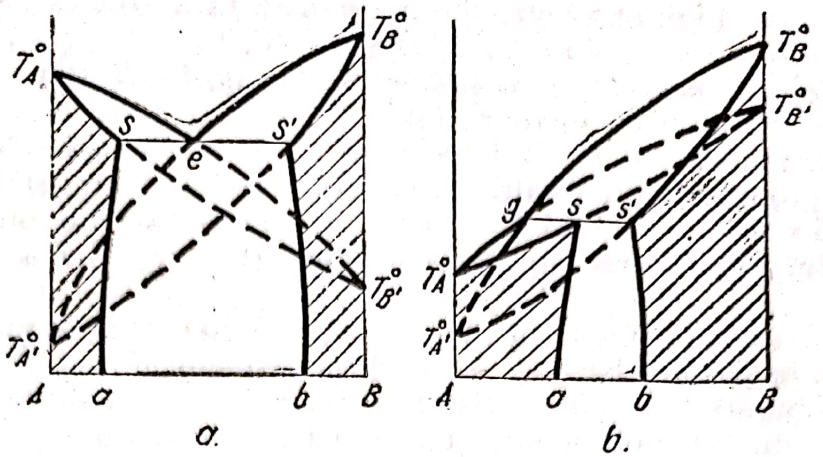


Fig. 4.37. Sisteme binare izodimorfe. Tammann [99]

se regăsesc în cristalele mixte, sistemul este izodimorf, așa cum s-a arătat într-un capitol anterior. În cazul acesta se obțin mai multe serii izomorfe: $A-B$; $A-B'$, $B-A'$.

Diagramele de echilibru sînt prezentate în [99] fig. 4.37, *a* și *b* anume: seria izomorfă cu forme stabile $A-B$ este trasată cu linii pline, iar seriile izomorfe cu formele instabile sînt trasate punctat; pe diagramă apar cele două serii izodimorfe bine distincte. Din cele de mai sus rezultă că formele instabile au puncte de topire mai coborîte decît formele stabile.

4.3.13. TRANSFORMĂRI POLIMORFE LA SISTEME BINARE IZOMORFE

S-a arătat că la compușii puri sau la sistemele binare fără izomorfie, transformările polimorfe au loc la un punct fix de temperatură numit punct de transformare T_t^0. În cazul sistemelor binare cu izomorfie, transformările polimorfe decurg într-un interval de temperatură. Se vor examina trei cazuri de astfel de sisteme binare izomorfe cu compuși polimorfi.

Sistem binar izomorf la care unul din componenți prezintă stări polimorfe. Transformarea polimorfă în stare solidă. Se consideră sistemul $A-B$ (fig. 4.38) [100] și se presupune că, componentul A prezintă două forme polimorfe $\beta-A \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha-A$. Pentru a urmări transformarea polimorfă, se ia ca exemplu o masă M care se aduce la topire (fig. 4.38, a). Răcind la temperatura T_x^0, începe depunerea de cristale mixte $\alpha-SS$, iar la T_z^0 solidificarea este terminată, masa fiind alcătuită din cristale mixte corespunzînd formei polimorfe lui $\alpha-A$. Coborînd temperatura la $T_{t_1}^0$, începe transformarea polimorfă, născîndu-se cristale mixte $\beta-SS$, corespunzînd formei $\beta-A$; la T_{t_1} cristalele mixte au compoziția β_1, fiind mai bogate în component A; coborînd temperatura la $T_{t_2}^0$ cristalele mixte α_1 care au pierdut din A au compoziția α_2 din care nasc cristale mixte β_2. La temperatura $T_{t_3}^0$, cristalele transformate cu compoziția β_3 și corespund compoziției amestecului. La această temperautră cristalele mixte $\alpha-SS$ sînt complet transformate în cristale mixte $\beta-SS$. Transformarea polimorfă s-a făcut în interval de tmeperatură $T_{t_3}^0 - T_{t_3}^0$, în care două cristale mixte de compoziție sînt în echilibru împreună. Transformarea se face după două curbe, dintre care cea superioară arată variația compoziției cristalelor

Scanned with OKEN Scanner

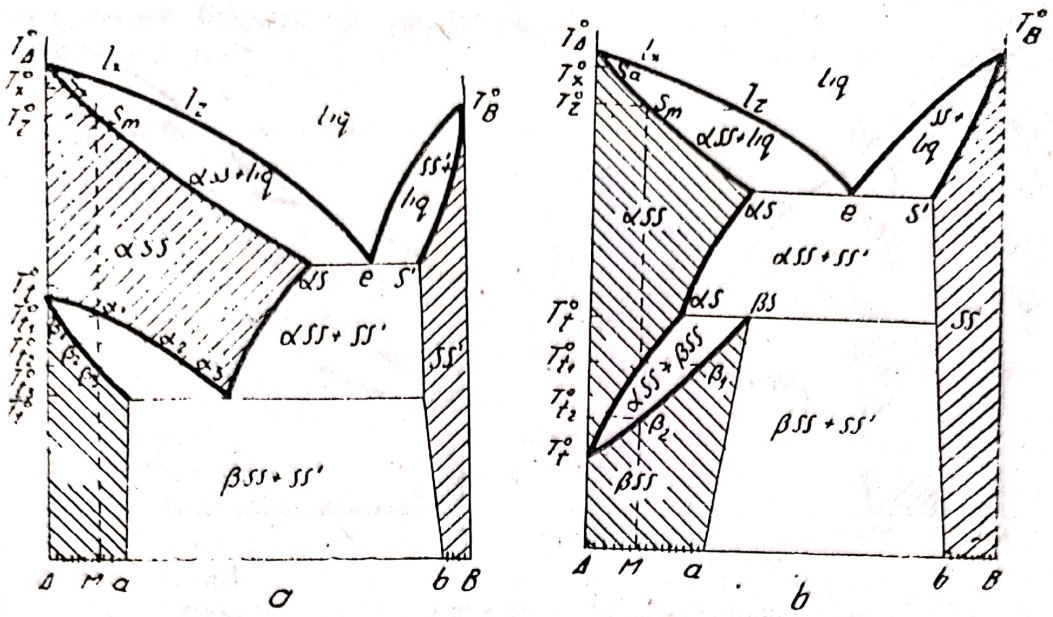


Fig. 4.38. Sisteme binare izomorfe cu un component cu transformări polimorfe în stare solidă. Bocke [100]

$\alpha-SS$, iar cea inferioară variația cristalelor $\beta-SS$. În cazul discutat se vede că:

$$T_t^0 > T_{t_1}^0 > T_{t_2}^0 > T_{t_3}^0$$

adică transformarea polimorfă are loc la temperaturi mai mici decît punctul de transformare T_t^0 a compusului pur $\alpha-A$. În acest caz, adiția izomorfă a lui B în rețeaua lui A favorizează transformarea polimorfă, care are loc la temperatura mai joasă. În acest caz, B este un m i n e r a l i z a t o r cu efect de accelerator de transformare a reacției $\beta-A \overset{T_t^0}{\rightleftharpoons} \alpha-A$, coborîndu-i temperatura de transformare.

Nu totdeauna însă o adiție izomorfă într-un cristal mixt are efect accelerator asupra transformărilor. Ca exemplu, în fig. 4.38, b se analizează tot cazul de mai sus, la care însă transformarea polimorfă la cristale mixte se face într-un interval de temperatură superior punctului de transformare al compusului pur. În acest caz, mineralizatorul are efect de î n t î r z i e t o r d e t r a n s f o r m a r e. Se poate deduce următoarea regulă:

Dacă forma $\alpha-SS$ adiționează mai mult B decît forma $\beta-SS$, temperatura de transformare scade și B lucrează ca a c c e l e r a t o r. Dacă forma $\beta-SS$, adiționează mai mult B decît forma $\alpha-SS$, atunci temperatura de transformare crește și B lucrează de data aceasta ca î n t î r z i e t o r.

Sisteme binare izomorfe la care unul din componenți prezintă stări polimorfe. T r a n s f o r m a r e a p o l i m o r f ă î n p r e z e n ț a f a z e i l i c h i d e. Diagrama de echilibru este prezentată în fig. 4.39, *a*. Amestecul M, luat ca exemplu începe cristalizarea cu cristale mixte $\alpha-SS$; la temperatura $T_{t'}$ acestea se transformă în $\beta-SS$ în prezența fazei lichide. Temperatura $T_{t'}$ este un punct invariant, întrucît sînt prezente trei faze: $\alpha-SS + \beta-SS + \text{liq} \cdot t'$. Pentru ca temperatura să scadă este nevoie să se epuizeze una din faze și anume $\alpha-SS$ după transformarea completă a cristalelor $\alpha-SS$, continuă depunerea de cristale $\beta-SS$ din lichid.

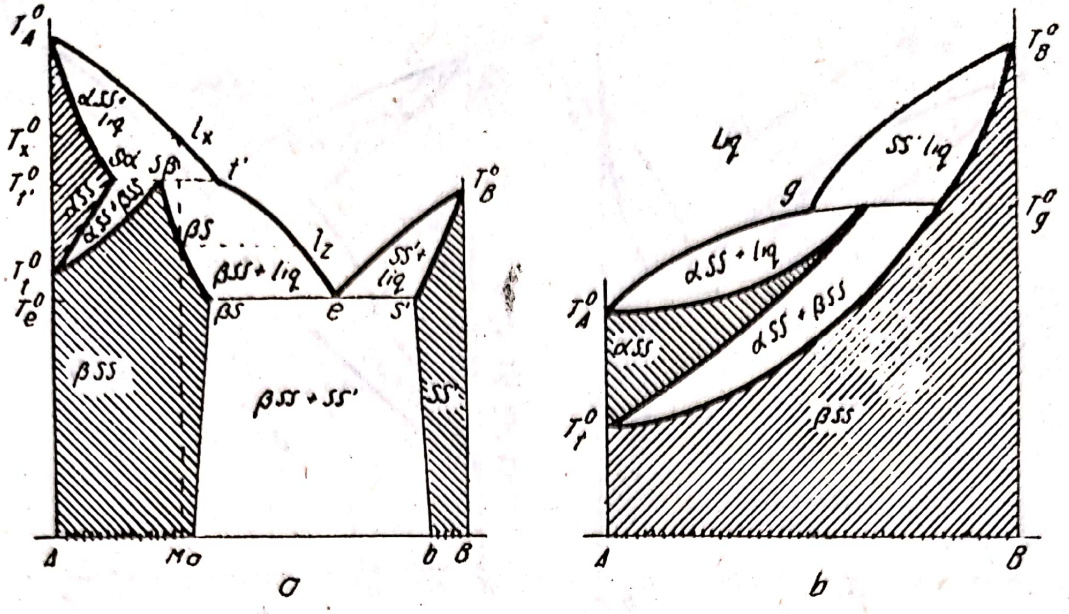


Fig. 4.39. Sisteme binare izomorfe cu un component cu transformări polimorfe în prezența fazei lichide.

Un caz particular este cel din fig. 4.39, b. Este de remarcat că forma polimorfă $\alpha-SS$ a cristalelor mixte formează cu B o serie izomorfă discontinuă; forma polimorfă $\beta-SS$ a cristalelor mixte formează cu B o serie izomorfă continuă.

Sisteme binare izomorfe la care ambii componenți au stări polimorfe. În sistemul din fig. 4.40, ambii componenți au forme polimorfe: $\alpha-A$, $\beta-A$, $\alpha-B$, $\beta-B$. La temperaturi ridicate $\alpha-A$ — $\alpha-B$ formează o serie izomorfă continuă; la temperaturi joase $\beta-A$ — $\beta-B$, prezintă izomorfism discontinuu. Transformarea polimorfă a cristalelor mixte se face în stare solidă și este însoțită de dezamestec. Se vor urmări fenomenele care au loc la răcirea unui amestec M: solidificarea începe la temperatura T^0_x și se termină la temperatura T^0_z. Masa solidificată este alcătuită din cristale mixte $\alpha-SS$ în compoziția cărora intră formele polimorfe α ale lui A și B. Prin coborîrea temperaturii, în intervalul de temperatură $T^0_{t_1}-T^0_{e'}$, are loc transformarea polimorfă a cristalelor $\alpha-SS \xrightarrow{T^0_{t_1}-T^0_{te'}} \beta-SS_1$; la temperatura $T^0_{e'}$ apar și cristale de $\beta-SS_2$. Temperatura $T_{e'}$ este un punct invariant, ($V=0$), întrucît se găsesc în echilibru trei faze solide: $\alpha-SS+\beta-SS_1+\beta-SS_2$. La T^0_e cristalele $\alpha-SS$ se epuizează și procesul de transformare se termină.

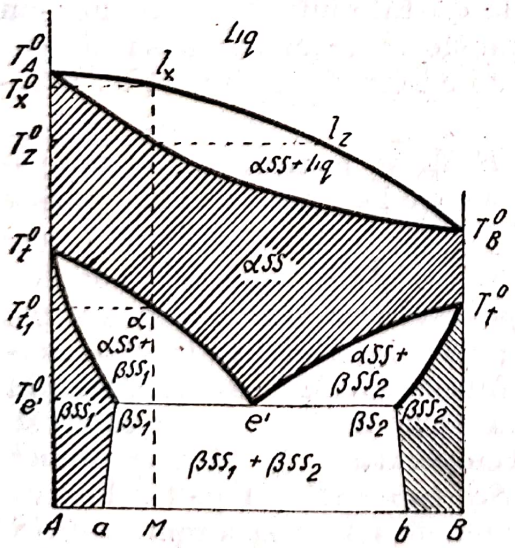


Fig. 4.40. Sistem binar izomorf cu ambii componenți cu transformări polimorfe.

Transformarea s-a făcut în intervalul de temperatură $T^0_{t_1}-T^0_{e'}$; fiind însoțită de dezamestec se ajunge de la o masă omogenă, cu un singur fel de cristale mixte $\alpha-SS$, la o masă eterogenă alcătuită din două feluri de cristale mixte $\beta-SS_1+\beta-SS_2$. Amestecul e' poartă numele de eutectoid și reprezintă un eutectic de faze solide.

4.3.14. SISTEME BINARE CU TOPITURI NEMISCIBILE

Nemiscibilitatea la sisteme binare este întîlnită sub mai multe aspecte: lichide nemiscibile, soluţii solide nemiscibile etc.

Sisteme binare cu topituri nemiscibile. Anumite amestecuri binare, de exemplu amestecul M, se topesc la temperatura T_h^0, dînd două topituri nemiscibile între ele de compoziţie h şi h' (fig. 4.41).

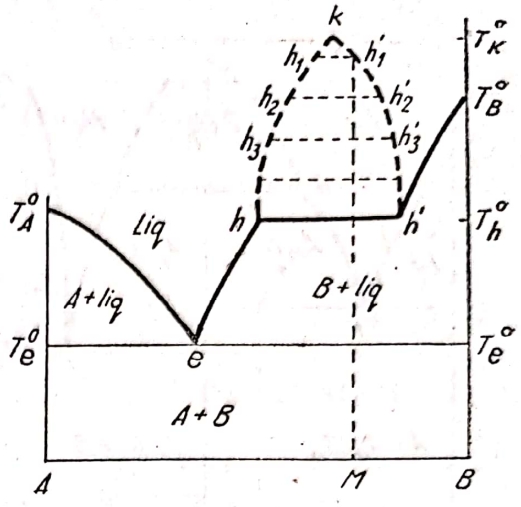


Fig. 4.41. Sistem binar elementar cu topituri nemiscibile.

Pe diagrama de echilibru se trasează punctat zona în care apar lichide nemiscibile. Se vede că nu toate amestecurile dau topituri nemiscibile şi că la temperatura $> T_K^0$, nemiscibilitatea lichidelor dispare. Curba liquidus la acest sistem coboară de la T_A^0 la e, se ridică de la e la h, rămîne pe un palier $h—h'$, apoi urcă de la h' la T_B^0.

Se va urmări solidificarea unui amestec M. Dacă amestecul este încălzit la o temperatură mai mare T_{h1}, el se topeşte sub forma unui lichid omogen. La temperatura T_{h1}, topitura se dezamestecă separîndu-se în două topituri de compoziţie h_1' şi h_1. În intervalul $T_{h1} - T_h$ se găsesc în prezenţă cîte două lichide nemiscibile de compoziţia $h_2 + h_2'$, $h_3 + h_3'$, respectiv $h + h'$. În intervalul $T_{h1} - T_h$, sistemul este univariant ($V = 1$), fiind în echilibru două faze lichide. Procesul solidificării decurge pe perioade.

P e r i o a d a 1-a, la temperatura T_{h1}, apare o primă fază cristalină şi anume cristale B. Temperatura T_h este un punct i n v a r i a n t ($V = 0$), întrucît se găsesc în echilibru trei faze: *liq* h + *liq* h' + cristale B; $3 + V = 2 + 1$; $V = 0$. Cristalizarea se face în contul topiturii h' mai bogată în B, după relaţia:

$$\text{liq } h' \overset{T_h^0}{\rightleftharpoons} \text{liq } h + B$$

Topitura h', pierzînd din B, ajunge la concentraţia topiturii h; prin epuizarea topiturii h', sistemul devine univariant.

P e r i o a d a a 2-a, la temperaturi $T_h^0 - T_e^0$, din topitură separă B şi lichidul pierde treptat din B pînă ajunge la compoziţia eutecticului e.

P e r i o a d a a 3-a, la temperatura T_e, separă simultan $B + A +$ liq e pînă la epuizarea completă a lichidului ($V = 0$).

Dezamestecul unei topituri în două lichide de compoziţie diferită se numeşte l i c u a ţ i e.

Cazurile de sisteme cu lichide nemiscibile sînt numeroase astfel, topiturile de zguri metalurgice şi metalul topit sînt lichide nemiscibile şi pe baza acestui fenomen se face separarea metalului de minereuri. În natură, diferenţierea magmatică are la bază nemiscibilitatea topiturilor în anumite condiţii de echilibru termic.

Sisteme binare cu compus care se topeşte în două faze lichide nemiscibile. Compusul A_mB_n se topeşte la temperatura T_h, rezultînd două lichide nemiscibile de compoziţie h şi h': $A_mB_n \overset{T_h^0}{\rightleftharpoons}$ liq h+liq h'. Curba liquidus nu mai prezintă

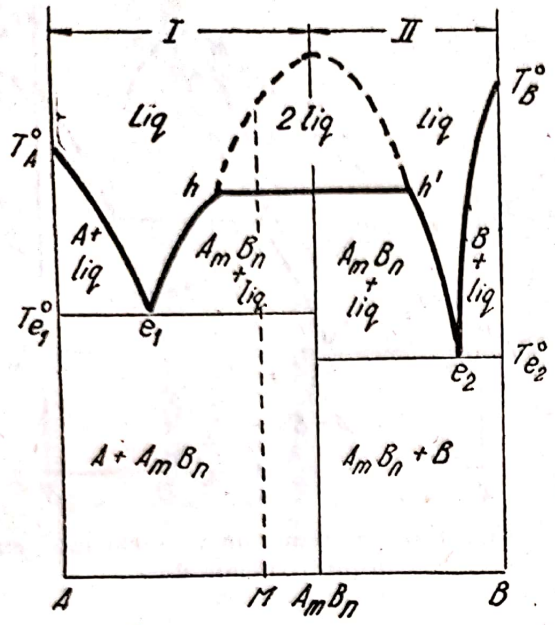


Fig. 4.42. Sistem binar cu compus care se topește în două topituri nemiscibile.

un maxim, cu un palier $h—h'$ (fig. 4.42). Luînd ca exemplu amestecul M, solidificarea începe la T°_h, cristalizînd A_mB_n în prezența a două lichide h și h'. Punctul este invariant ($V = 0$) pînă se epuizează lichidul h'; solidificarea se termină la eutecticul e_1. Regulile de parageneză sînt respectate.

La răcire rapidă și în anumite condiții de tratament termic, în lipsa difuziunii, fiecare lichid h și h' poate „cristaliza independent". În acest caz, o porțiune din masă se solidifică în e_1 și se supune regulilor de parageneză al subsistemului I, iar altă porțiune se solidifică în e_2 și respectă regulile de parageneză ale subsistemului II. Masa solidificată este eterogenă, grupînd ambele parageneze și va fi constituită din componenții solizi $A + A_mB_n + B$ și două sticle de compoziție diferită corespunzînd eutecticelor e_1 și e_2.

Sisteme binare cu soluții solide nemiscibile. În cazul unui sistem binar cu izomorfie continuă (fig. 4.43), cristalele mixte SS sînt stabile pînă la o anumită temperatură $> T^\circ_K$. Sub această temperatură, cristalele mixte SS se dezamestecă după curba punctată din diagramă. Dezamestecul decurge în intervalul de temperatură $T^\circ_K — T^\circ_h$; la temperatura T_{h1} stau în echilibru cristalele mixte SS_1

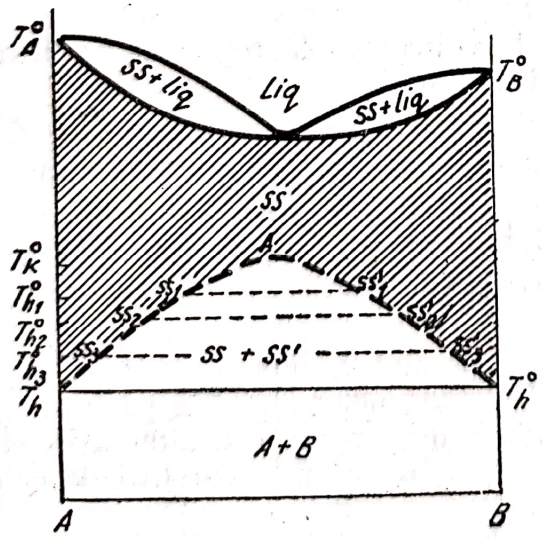


Fig. 4.43. Sistem binar izomorf cu soluții solide nemiscibile.

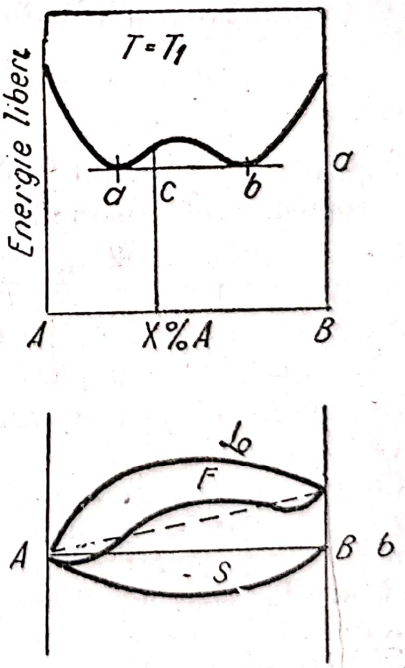


Fig. 4.44. Variația energiei libere cu compoziția, într-un sistem binar (a) și modul cum rezultă o asemenea alură a curbei (b).

și SS_1', la T^0_{h2} cristalele SS_2 și SS_2' etc și, în final, dezamestecul este total în A și B.

Din punctul de vedere termodinamic, separarea în două faze de compoziție diferită este posibilă dacă energia liberă (F) a sistemului cu două faze este mai mică decît a sistemului cu o singură fază omogenă. Variația energiei libere (fig. 4.44) prezintă un maxim între compozițiile (a) și (b) la temperatura (T^0_1). Relația de variație a energiei libere este:

$$F = U - TS$$

unde $U = U_0 + K_{(T)}$ este energia internă (U_0 = energia internă la 0°K și $K_{(T)}$ = = o funcție de temperatură); $S = NKT$ [c ln c + (1 — c) ln (1 — c)] este entropia de amestec pentru compoziția (c) (N = numărul total de atomi; K = = constanta lui Boltzmann).

Pentru a obține pentru (F') o curbă de forma (fig. 4.44, a) este necesar ca U_0 să aibe alura (fig. 4.44, b), adică să fie mai mare pentru amestec decît pentru cei 2 componenți puri. Cu cît temperatura crește, termenul $-TS$ devine mai mare, și în consecință minimele (a) și (b) se apropie; la o anumită temperatură T_K, ele se confundă și deasupra acestei temperaturi nemiscibilitatea încetează și topitura devine omogenă.

4.3.15. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRELOR TERMICE A SISTEMELOR BINARE

Ecuația lui *Clausius Clapeyron*

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{\Delta H}(V_1 - V_2)$$

aplicată la sistemele unare, arată că la creșterea presiunii, temperatura de topire poate fi mai mare sau mai mică decît la presiunea ordinară, după cum (V_1 — — V_2) este pozitiv sau negativ.

La sistemele binare, influența presiunii prezintă unele aspecte deosebite: prin variația presiunii se modifică nu numai valorile absolute ale temperaturii de topire, dar se modifică și compoziția eutecticelor. În diagrama din fig. 4.45 [98] se prezintă variația curbelor liquidus cu presiunea. Temperaturile de topire T^0_A, T^0_B, T^0_e, cînd presiunea a crescut de la p_0 la p_x; compoziția eutecticului

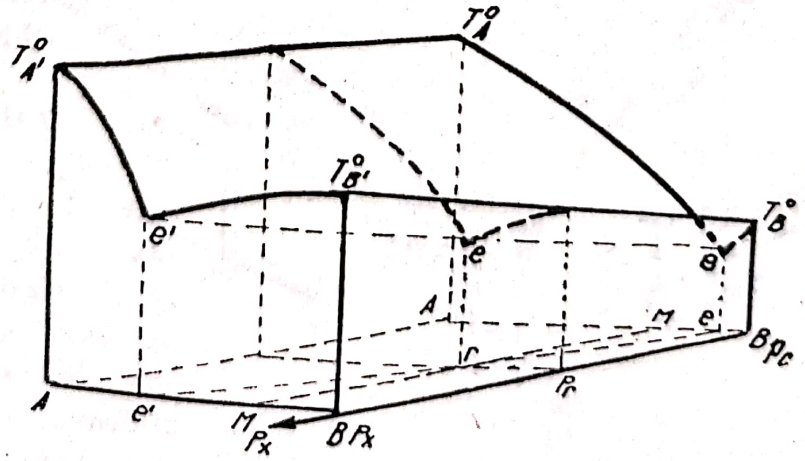


Fig. 4.45. Influența presiunii asupra echilibrelor la un sistem binar elementar. Bakhuis, Roozenboom [98]

Scanned with OKEN Scanner

binar s-a modificat de la e la e' odată cu creșterea presiunii. Se vede că un amestec M, care la presiunea normală p_0 cristalizează primar component A, la presiunea p_x, cristalizează primar component B. Astfel de concluzii au aplicații în geochimia magnelor care au cristalizat la presiune ridicată.

Un alt aspect este arătat în fig. 4.46: un sistem binar cu compus chimic A_mB_n, care la presiune normală p_0 este congruent devine incongruent la presiunea p_x. La presiunea normală p_0, sistemul AB prezintă subsistemul $A - A_mB_n$ cu eutecticul e_1, și subsistemul $A_mB_n - B$ cu eutecticul e_2, curba liquidus fiind $T_A - e_1 - T_{A_mB_n} - e_2 - T^0_B$.

La presiunea p_x, compusul A_mB_n a devenit incongruent, prezentînd subsistemul $A - A_mB_n$ cu peritecticul g'_1 și subsistemul $A_mB_n - B$, cu eutecticul e'_2, curba liquidus devenind $T^0_{A'} - g'_1 - e'_2 - T^0_{B'}$. În planul de bază al diagramei s-au dedus dreptele care unesc $e_1 - g'_1$ și $e_2 - e'_2$. Compusul A_mB_n se situează în dreapta liniei $e_1 - g'_1$ pentru presiuni mai mici decît p, cînd compusul este congruent; compusul A_mB_n se situează în stînga liniei $e_1 - g'_2$ la presiuni mai mari decît p_r, cînd compusul este incongruent. Presiunea p_r, la care compusul se schimbă din congruent în incongruent se poate determina grafic.

Ca aplicație se dă sistemul binar $K_2O \cdot 2SiO_2 - SiO_2$ cu un compus tetrasilicatul de potasiu ($K_2O \cdot 4SiO_2$). Sistemul prezintă un caz foarte interesant de comportare a acestui compus chimic față de temperatură și presiune cu repercusiuni asupra echilibrelor termice. Anume acest compus este congruent la presiunea ordinară; el este incongruent în prezența fazei lichide la $p = 750$ bari și este incongruent în faza solidă la $p = 1300$ bari. Diagramele de echilibru la aceste presiuni sînt date în graficele din fig. 4.47 [142]. Compusul prezintă două stări polimorfe $\alpha = K_2O \cdot 4SiO_2$ și $\beta - K_2O \cdot 4SiO_2$.

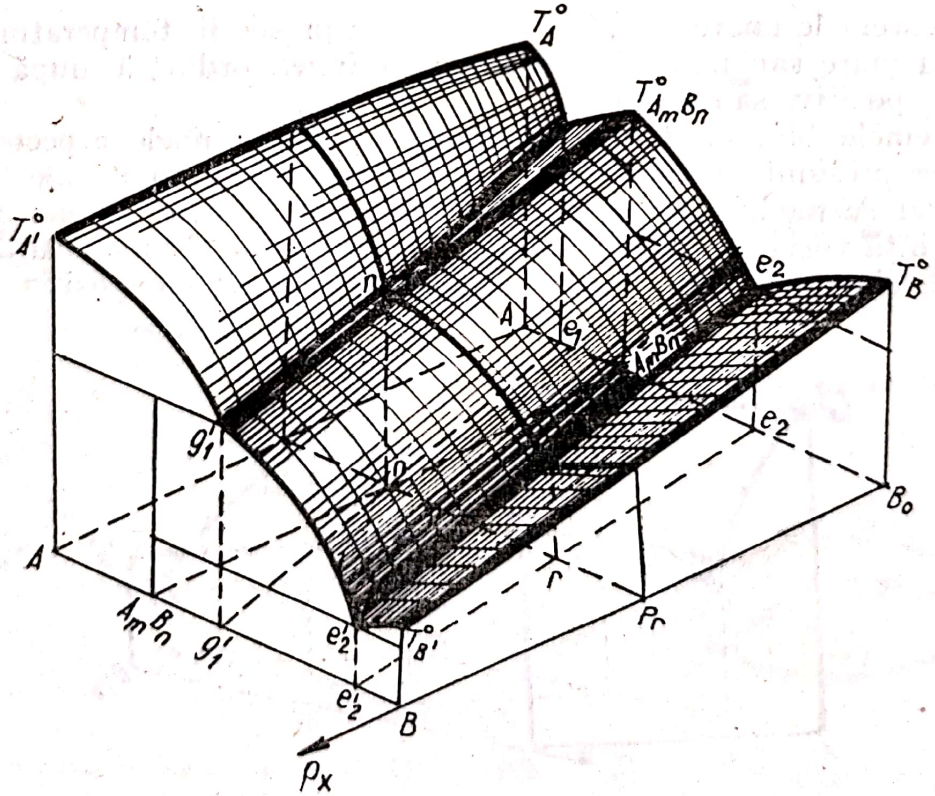


Fig. 4.46. Influența presiunii asupra echilibrelor la un sistem binar cu compus chinic definit.

O diagramă perspectivă a unui astfel de sistem este redată în fig. 4.48. Compusul A_mB_n este congruent între $p_0 - p_r$, cînd linia $A_mB_n - A_mB_n$ intersectează dreapta $e_1 - S$; compusul A_mB_n este incongruent în prezența fazei lichide între presiunile $p_r - p_s$ cînd dreapta $e_1 - S$ intersectează dreapta $e_2 - - e_2''$; compusul A_mB_n este incongruent în fază solidă pentru presiuni mai mari decît p

În sfîrșit, se mai întîlnesc cazuri de sisteme binare cu compuși chimici instabili la presiune ordinară și stabili la presiune ridicată. Aceste exemple sînt numeroase la masele oxidice, întîlnindu-se anumiți compuși chimici care există în natură unde s-au format la presiuni înalte, compuși care nu pot fi sintetizați la presiune normală.

4.4. *ECHILIBRE TERMICE ALE SISTEMELOR TERNARE*

Pentru a putea urmări fenomenele care au loc la temperaturi înalte în sistemele formate din trei componenți, trebuie să se aleagă un grafic care să permită reprezentarea tuturor amestecurilor posibile între cei trei componenți notați A, B, C.

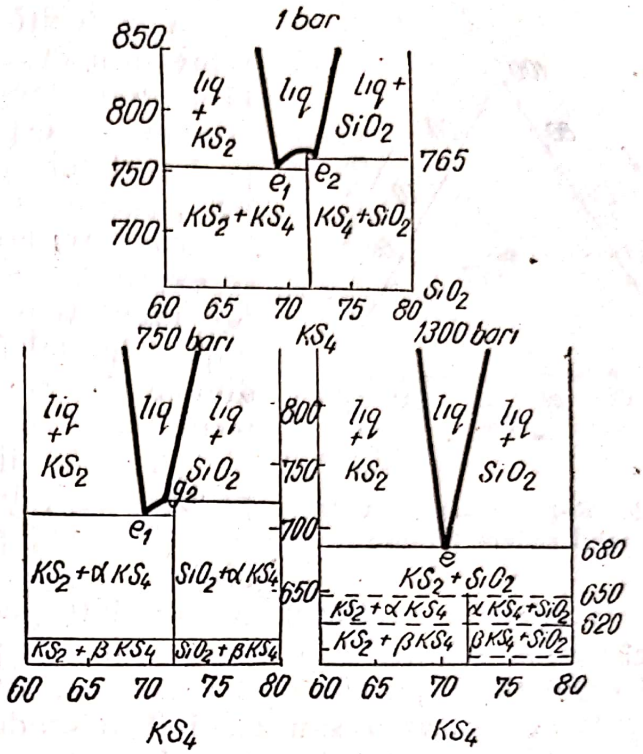


Fig. 4.47. Echilibre fazale la presiuni diferite în sistemul binar $K_2O \cdot 2SiO_2 - SiO_2$. Goranson, Kracek [101]

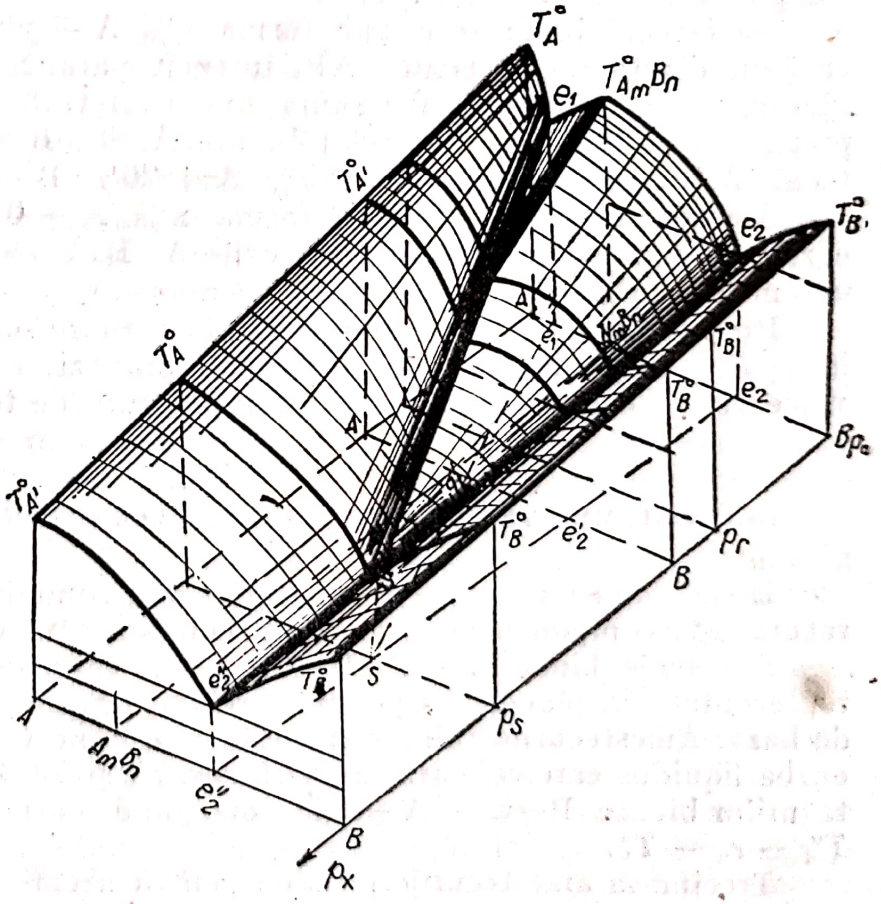


Fig. 4.48. Influența presiunii asupra echilibrelor la un sistem binar cu compus chimic.

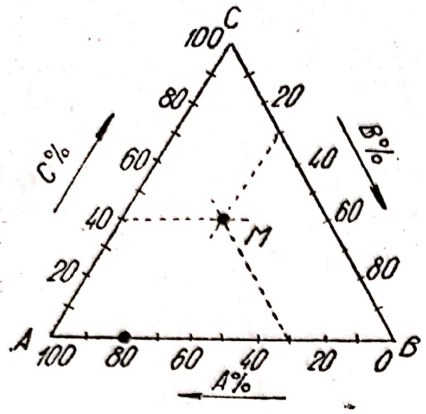


Fig. 4.49. Reprezentarea grafică a unui sistem ternar.

Compoziția sistemului cu trei componenți se reprezintă cu ajutorul punctelor așezate pe suprafața unui triunghi echilateral; vîrfurile acestui triunghi corespund substanțelor pure, punctele de pe laturi corespund sistemelor cu doi componenți, iar punctele din interiorul triunghiului — amestecurilor ternare (fig. 4.49). Deoarece compoziția se exprimă de obicei în fracții sau în procente (de greutate sau molare), laturile triunghiului se împart în 100 (sau în 10) diviziuni și prin punctele diviziunilor se duc linii drepte paralele laturilor respective.

Relațiile dintre componenți se determină fie pe baza faptului că suma perpendicularelor coborîte dintr-un punct oarecare pe laturile triunghiului echilateral este egală cu înălțimea acestuia, care se ia egală cu unitatea sau cu 100 (metoda lui Gibbs), fie pe baza faptului că suma segmentelor duse printr-un punct oarecare din interiorul triunghiului echilateral, paralel cu laturile lui, este egală cu latura triunghiului care se ia egală cu unitatea sau cu 100 (metoda lui Roozeboom). Punctul M (fig. 4.49) reprezintă amestecul ternar alcătuit din 30% A + 30% B + 40% C = 100. Orice punct din interiorul triunghiului reprezintă un anumit amestec ternar. Se subliniază că, în diagrama aleasă nu pot fi reprezentate decît amestecuri ternare a căror concentrație în A, B, C este exprimată în procente, în așa fel ca suma componenților să fie egală cu 100.

Amestecul binar scris sub forma x% A + y% B + 0% C = 100, se situează în diagramă pe latura AB, întrucît paralela 0% C dusă la latura triunghiului opusă vîrfului C se suprapune pe latura AB. Laturile triunghiului reprezintă amestecurile sistemelor binare A—B, B—C, —A—C. Exemplu: amestecul M' este compus din 80% A + 20% B + 0% C = 100.

Amestecul unar scris sub forma x% A + 0% B + 0% C = 100 se situează pe diagramă în vîrful A. Vîrfurile A, B, C ale triunghiului reprezintă locul sistemelor unare A, B, C.

Proprietățile fizice ale amestecurilor ternare se reprezintă grafic pe ordonată în spațiu a punctelor ce reprezintă compoziția fiecărui amestec. În cele ce urmează, pe ordonată se va nota temperatura de topire a amestecului respectiv.

4.4.1. SISTEMUL TERNAR ELEMENTAR. MECANISMUL SOLIDIFICĂRII ȘI TOPIRII

În sistemul ternar A—B—C (fig. 4.50), componentul A se topește la temperatura T^0_A, componentul B la T^0_B și componentul C la T^0_C.

Sistemele binare A—B, B—C, A—C, care alcătuiesc sistemul ternar, sînt reprezentate în planele perpendiculare, pe laturile AB, BC, AC ale triunghiului de bază. Amestecurilor binare A—B le corespund temperaturi de solidificare după curba liquidus care coboară din vîrfurile T^0_A și T^0_B în eutecticul binar e_1; amestecurilor binare B—C și A—C le corespund curbele liquidus $T^0_B - e_2 - T^0_C$ și $T^0_A - e_3 - T^0_C$.

Trecînd la amestecurile ternare, pentru fiecare amestec se determină experimental temperatura la care apare din topitură primul cristal. Marcînd aceste temperaturi pe perpendiculara punctului din planul de bază care reprezintă

Scanned with OKEN Scanner

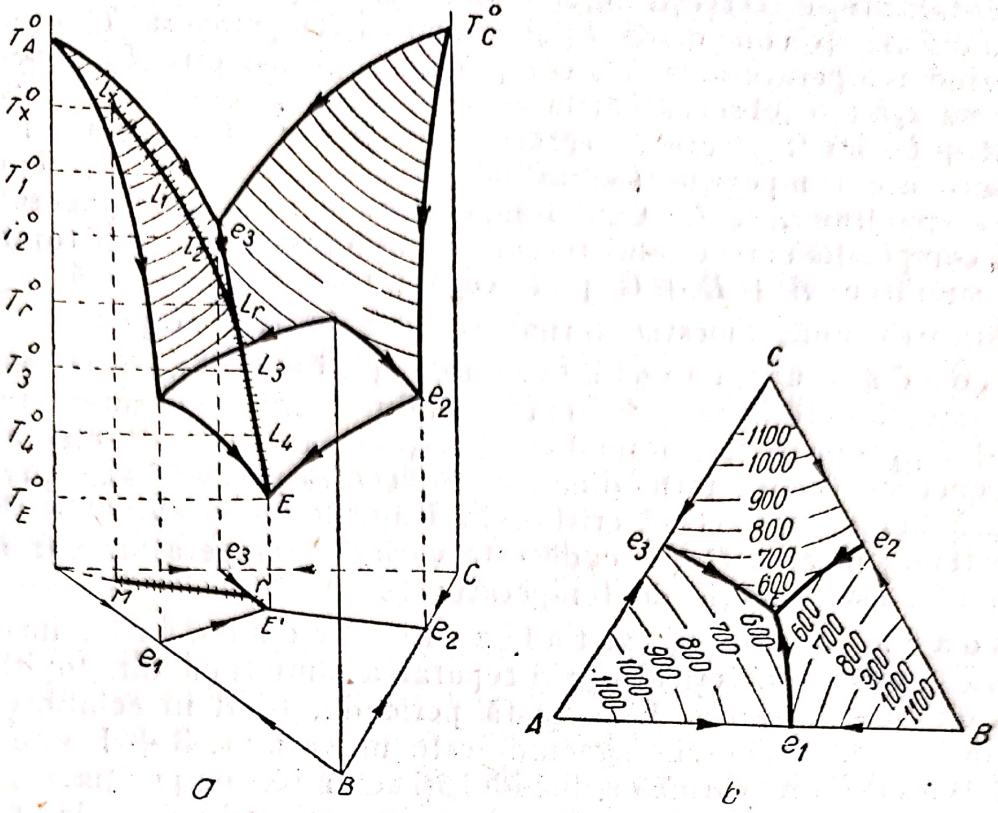


Fig. 4.50. Schema mecanismului de solidificare și topire într-un sistem ternar elementar.

compoziția amestecului respectiv, ele se înscriu pe o suprafață învăluitoare care pleacă din vîrfurile T_A^0, T_B^0, T_C^0, limitată de curbele liquidus ale celor trei sisteme binare și coboară către un punct de minim E. Această suprafață se numește s u p r a f a ț a l i q u i d u s. Se constată că, există un amestec ternar de compoziție E care are temperatura de solidificare cea mai scăzută față de toate amestecurile ternare din sistem. Suprafața liquidus constituie un relief cu trei mameloane în vîrfurile T_A^0, T_B^0 și T_C^0; mameloanele se intersectează de-a lungul curbelor e_1E, e_2E, e_3E, ce pleacă din eutecticele binare e_1, e_2, e_3 și coboară către autecticul ternar E; aceste curbe de intersecție se numesc c u r b e l i m i t ă. Amestecul ternar de compoziție E, a cărei temperatură de solidificare și topire este cea mai scăzută față de toate amestecurile ternare ale sistemului, poartă numele de e u t e c t i c t e r n a r; temperatura de topire T_E^0 a acestui amestec este temperatura eutectică a sistemului.

Epura în spațiu a suprafeței liquidus a sistemului ternar se reprezintă în proiecție pe planul de bază, ducînd curbele de nivel de temperatură, denumite i z o t e r m e. Pe diagramă se înscriu eutecticele binare e_1, e_2, e_3 și eutecticul ternar E; se trasează curbele limită e_1E, e_2E, e_3E, marcîndu-se prin săgeți sensul coborîtor al temperaturilor și se trasează izotermele. Cunoscînd compoziția unui amestec care se plasează pe diagramă, prin interpolare între izotermele vecine se poate citi temperatura de topire a oricărui amestec.

S o l i d i f i c a r e a unui amestec ternar se urmărește luînd ca exemplu amestecul M. Prin încălzire se aduce la topire completă. Răcindu-l, se observă că, la o anumită temperatură T_x^0, dată de intersecția perpendicularei în punctul M cu suprafața liquidus, apare în topitură un prim cristal care la analiză se dovedește a fi cristal din componentul A. Topitura are inițial compoziția l_x

și prin cristalizare se sărăcește în A; coborînd temperatura la T_1^0, topitura care a pierdut din A, are compoziția L_1 și similar la temperatura T_2^0 are compoziția L_2. Coborînd temperatura la T_r^0, compoziția topiturii este L_r și se găsește pe curba limită e_3E; se observă că, la această temperatură cristalizează simultan cristale $A + C$, iar topitura se sărăcește în $A + C$. Coborînd temperatura la T_3^0, topitura are compoziția L_3, iar la T_4^0 are compoziția L_4. continuînd să cristalizeze simultan $A + C$. Cînd temperatura a ajuns la temperatura T_E^0, lichidul are compoziția eutecticului ternar. E. Se observă că, din topitura E cristalizează simultan $A + B + C$ pînă ce topitura se epuizează.

Solidificarea unui amestec ternar se face în trei etape:

Perioada 1-a (cristalizare primară), între temperaturile $T_x^0 - T_r^0$, este caracterizată prin separarea din topitură a unui singur fel de cristal $A + liq.$, topitura schimbînd compoziția pe măsură ce temperatura coboară. Din punct de vedere termodinamic, în această perioadă sînt prezente două faze: 1 fază lichidă + 1 fază cristalină. După legea fazelor, $2 + V = 3 + 1$; $V = 2$. Sistemul în această perioadă este variant; temperatura variază și echilibrul sistemului este funcție de temperatură.

Perioada a 2-a (cristalizare secundară), între temperatura $T_r^0 - T_E^0$; este caracterizată prin separarea simultană din topitură a două faze cristaline $A + C + liq$. În această perioadă, fiind în echilibru trei faze; 2 faze solide + 1 fază lichidă; sistemul este univariant, $3 + V = 3 + 1$; $V = 1$, adică temperatura variază și lichidul își schimbă compoziția.

Perioada a 3-a (cristalizare terțiară), la temperatura T_E^0; este caracterizată prin separarea simultană din lichid a trei faze cristaline $A + B + C + liq$ E. În această perioadă, compoziția lichidului rămîne neschimbată. După teoria fazelor, sistemul este invariant întrucît se găsesc în echilibru patru faze: 3 faze solide + 1 fază lichidă; $4 + V = 3 + 1$; $V = 0$; sistemul fiind invariant există o singură temperatură la care lichidul și cele trei faze solide pot coexista. La temperatura eutectică T_E^0, temperatura rămîne staționară pînă cînd una din faze se epuizează și anume cea lichidă, cînd masa este complet solidificată. Sub temperatura T_E^0, masa complet solidificată, este alcătuită din constituenți cristalini $A + B + C$. Amestecurile ternare prezintă un interval de solidificare, care începe la T_x^0 și se termină la T_E^0.

Traseul de solidificare și topire. Analizînd ca mai sus și alte amestecuri ternare, se constată că toate se solidifică în trei perioade, după ordinea arătată, dar că succesiunea după care apar fazele cristaline variază. Pentru a urmări succesiunea mecanismului solidificării se construiește traseul de solidificare după cum se vede din diagramă. Pe diagramă (fig. 4.51) se fixează punctul reprezentînd amestecul (M_1. M_2. M_3, M_4); se unește punctul ales cu vîrful triunghiului corespunzător fazei de cristalizare primară printr-o dreaptă; această dreaptă interesectează o anumită curbă limită, astfel pentru M_1, M_2, M_3, M_4 intersecțiile curbelor limită sînt r_1, r_2, r_3, r_4. Cristalizarea primară începe la temperaturile care se citesc pe izotermele diagramei în dreptul punctelor M_1, M_2 etc și decurge pînă la temperaturile care se citesc pe izoterme în

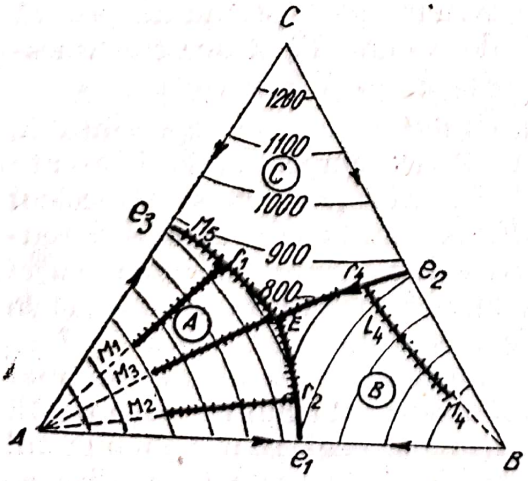


Fig. 4.51. Traseul de solidificare și topire la sisteme ternare.

dreptul punctelor r_1, r_2 etc. În cazul amestecurilor M_1, M_2, M_3 cristalizează primar $A+liq$, iar în cazul anestecului M_4, cristalizează primar $B+liq$. Faza lichidă se modifică după liniile M_1r_1, M_2r_2 etc, care reprezintă traseul de cristalizare primară. Cristalizarea secundară are loc între temperaturile punctelor r_1, r_2 etc. pînă la temperatura eutecticului ternar E. Traseul de cristalizare în fază secundară este r_1E, r_2E, r_4E, de-a lungul curbelor limită ; cristalizează secundar fazele adiacente compartimentelor de cristalizare primară, limitate de curba limită pe care are loc traseul de solidificare. Astfel, amestecul M_1 cristalizează secundar $A + C + liq$, amestecul M_2 cristalizează $A + B + liq$, amestecul M_4 cristalizează $B + C + liq$.

Se observă că, amestecul M_3, care se găsește pe linia care unește vîrful A cu E, este lipsit de faza de cristalizare secundară. Acest amestec solidifică de la M_3—E cristalele $A + liq$, după care solidifică $A + B + C + liq$ la T^0_E. Sînt, de asemenea, amestecuri ternare situate pe curbele limită care nu au cristalizare primară ; exemplu amestecul M_5 începe cristalizarea cu $A + C + liq$ și termină la T^0_E cu $A + C + B + liq$; traseul de solidificare este M_5E. Amestecul eutectic E nu are fază de cristalizare primară și secundară și nici interval de solidificare, ci un punct fix de solidificare la T^0_E.

T o p i r e a unui amestec ternar este inversul procesului de solidificare descris mai sus și comportă și el trei perioade. Se ia ca exemplu amestecul M (fig. 4.50 a) căruia i se ridică temperatura treptat. Cînd temperatura atinge T^0_E, apare o primă topitură de compoziția eutecticului ternar. E. Nu întreaga cantitate de amestec intră în topire, ci numai o parte, și anume componentul B antrenează părți alicote de A și C în proporția eutecticului E. Surplusul de $A + C$ rămîne la fază solidă. Temperatura rămîne staționară (invariantă) pînă la completa topire a eutecticului și dispariția fazei solide B.

Ridicînd temperatura la T^0_4, T^0_3, T^0_7, noi cantități din A și C intră în topire și lichidul îmbogățit în A și C și schimbă compoziția de-a lungul curbei limită E—e_3. La temperatura T^0_7 toată cantitatea de component C a intrat în topire și a rămas solid numai excesul de A. Ridicînd temperatura la T^0_2, T^0_1, cantități noi de A intră în topire, iar lichidul se îmbogățește în A modificîndu-și compoziția pe traseul r—M. Cînd temperatura T^0_x este atinsă, compoziția lichidului corespunde celei a amestecului M, deci întreaga masă s-a topit. Așadar, topirea unui amestec ternar începe la temperatura eutecticului ternar T^0_E și se sfîrșește la temperatura T^0_x. Intervalul acesta este i n t e r v a l u l d e t o p i r e.

Succesiunea fazelor care intră în topire este diferită. Pentru a preciza mecanismul topirii trebuie să se construiască pe diagramă traseul de topire, care este același cu cel de solidificare arătat mai înainte. Traseul de topire este E—r—M. Compoziția fazei lichide se modifică de-a lungul traseului de solidificare — topire. Pentru a afla stadiul topirii și compoziția lichidului la o temperatură dată, se ia pe diagramă punctul de intersecție al izotermei temperaturii date cu traseul de solidificare — topire ; acel punct reprezintă locul și compoziția topiturii la temperatura dată. Astfel, pentru amestecul M_4 la temperatura de 900 °C faza lichidă a progresat, a atins punctul L_4 și are compoziția care rezultă pe diagramă, ducînd coordonatele punctului L_4.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru stabilirea relațiilor cantitative la solidificarea și topirea sistemelor ternare, se aplică regula pîrghiei de la sistemele binare, care-și menține valabilitatea și în acest caz.

Relații cantitative în perioada primară de solidificare (fig. 4.52, a).

Fie amestecul de compoziție M; se determină cantitatea de fază solidă respectiv lichidă la temperatură T_1^0, cuprinsă în intervalul de cristalizare primară. Traseul de solidificare $M - r - E$ intersectează izoterma T_1^0 în L_1; T_1^0 masa M se găsește în echilibru, fiind alcătuită din cristale A și lichid L_1. Compoziția amestecului M se poate deduce pe diagramă, ducînd prin M paralele Mb și Ma la laturile AC și BC ale triunghiului, ceea ce dă: component $A = \overline{Ba}\%$ component $B = \overline{Ab}\%$; component $C = \overline{ba}\%$.

Compoziția lichidului L_1 se poate deduce pe diagramă, ducînd prin punctul L_1 paralele la laturile AC și BC, ceea ce dă: $A = \overline{Ba_1}\%$; $B = \overline{Ab_1}\%$; $C = \overline{a_1b_1}\%$.

Se notează: G — cantitatea totală de amestec; S — cantitatea de fază solidă (cristale A) la T_1^0; $G - S$) — cantitatea de fază lichidă (topitura L_1) la T_1^0. Se deduce:

În amestecul M conținutul de $B = \dfrac{\overline{Ab}}{100} \cdot G$

În topitura L_1, conținutul de $B = \dfrac{\overline{Ab_1}}{100}(G - S)$. Din teoria solidificării rezultă că întregul conținut de B din amestecul M se găsește în topitură, deci:

$$\frac{\overline{Ab}}{100} \cdot G = \frac{\overline{Ab_1}}{100}(G - S)$$

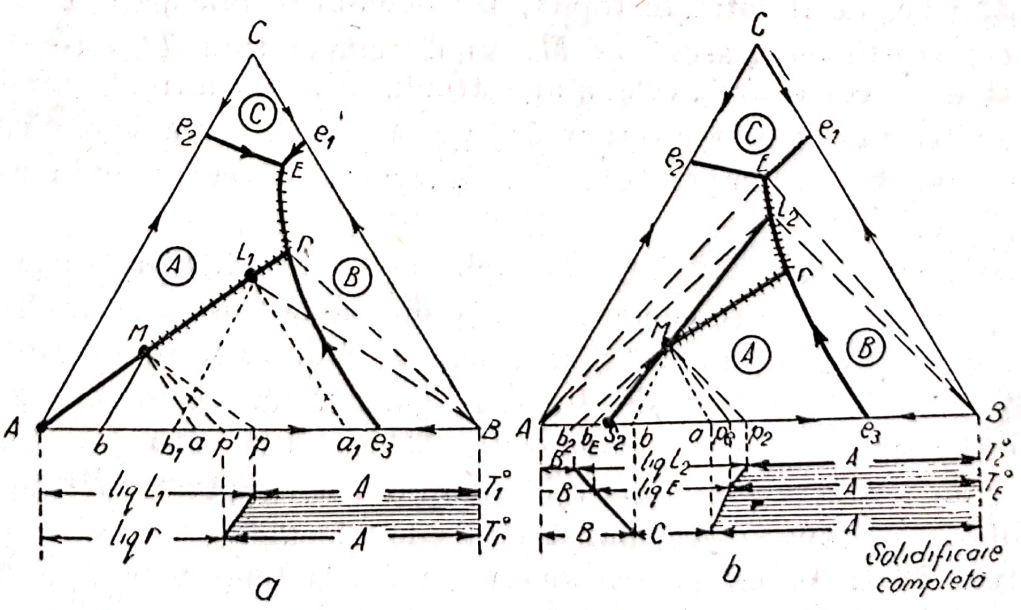


Fig. 4.52. Relații cantitative la solidificarea și topirea sistemului ternar elementar.

de unde rezultă:

$$\text{Solid } T_1^0 \text{ (cristale } A) = S = \frac{\overline{Ab_1} - \overline{Ab}}{\overline{Ab_1}} \cdot G = \frac{\overline{bb_1}}{\overline{Ab_1}} \cdot G = \frac{\overline{ML_1}}{\overline{AL_1}} \cdot G \qquad (1)$$

$$\text{Lichidul } T_1^0 \text{ (topitura } L_1) = (G - S) = G - \frac{\overline{bb_1}}{\overline{Ab_1}} \cdot G =$$

$$= \frac{\overline{Ab_1} - \overline{bb_1}}{\overline{Ab_1}} \cdot G = \frac{\overline{Ab}}{\overline{Ab_1}} \cdot G = \frac{\overline{MA}}{\overline{AL_1}} \cdot G \qquad (2)$$

Relaţiile (1) şi (2) verifică regula pîrghiei. Astfel, vectorul G aplicat pe pîrghia AL_1 în punctul M se descompune în componentele solide S şi lichid $(G-S)$ aplicate la extremităţile pîrgiei, conform raportului braţelor pîrghiei. Masa M, la o temperatură dată T_1^0, se compune dintr-o fază. solidă A şi o fază lichidă L_1, conform proporţionalităţii între braţele pîrghiei determinată de punctul fază solidă — masă — fază lichidă.

În cazul cînd proporţiile fazelor solidă şi lichidă la temperatura T_1^0 trebuie exprimate în procente (%), întrucît latura triunghiului este divizată în 100, se poate construi epura ducînd prin punctul M o paralelă la dreapta L_1B, care intersectează latura AB în punctul p; braţele pîrghiei MA şi ML_1 sînt proporţionale cu $\overline{Ap}$ şi $\overline{Bp}$. În acest caz:

Solid T_1^0 (cristale A) $= \overline{pB}\%$, şi Lichid T_1^0 $(L_1) = \overline{pA}\%$.

La sfîrşitul perioadei primare de cristalizare, la temperatura T_r^0, masa a solidificat component $A = \overline{p'B}\%$, iar lichid $r = \overline{p'A}\%$.

Relaţii cantitative în perioada secundară de solidificare (fig. 4.52, b). Se examinează relaţia cantitativă în perioada secundară de solidificare la temperatura T_2^0, cînd pe traseul de solidificare lichidul este L_2, iar solidul este $A + B$; dezvoltînd acelaşi raţionament, se demonstrează regula pîrghiei; masa M stă în echilibru între lichidul L_2 şi solidul reprezentat prin punctul S_2. Solidul alcătuit din cristale $(A + B)$ are compoziţia punctului S_2; braţele pîrghiei după care se calculează proporţia de solid şi lichid sînt $\overline{MS_2}$ şi $\overline{ML_2}$. Rezultă că:

$$\text{Solid } T_2^0 \text{ (cristale } A + B) = \frac{\overline{ML_2}}{\overline{S_2L_2}} \cdot G \text{ şi Lichid } T_2^0 \text{ (topitură } L_2) = \frac{\overline{MS_2}}{\overline{S_2L_2}} \cdot G$$

Pentru a exprima în procente proporţiile fazelor solidă şi lichidă se construieşte următoarea epură: se duc dreptele L_2A şi L_2B, iar prin punctul M se duc paralele Mb_2 şi Mp_2 la dreptele L_2A, L_2B. Masa M în echilibru la T_2^0, se împarte după cum urmează:

$$\text{Solid } T_2^0 \begin{cases} \text{cristale } A = \overline{p_2B}\% \\ \text{cristale } B = \overline{b_2A}\% \end{cases} \text{ şi Lichid } T_2^0\, L_2 = \overline{b_2p_2}\%$$

Scanned with OKEN Scanner

Relaţii cantitatve la temperatura eutectică. La T_E^0 masa M stă în echilibru între A, B şi lichidul E; construind epura după acelaşi principiu, se deduce următoarea relaţie cantitativă de fază:

$$\text{Solid } T_E^0 \begin{cases} \text{cristale } A = \overline{p_E B}\% \\ \text{cristale } B = \overline{b_E A}\% \end{cases} \text{ şi Lichid } T_E^0 \text{ (eutectic } E) = \overline{b_E p_E}\%$$

La solidificarea totală, după epuizarea lichidului eutectic, masa este alcătuită din componenţii solizi $A + B + C$. Pentru a afla proporţia lor se duc prin punctul M paralele la laturile AC şi BC ale triunghiului, ceea ce dă:

$$\text{cristale } A = \overline{aB}\%;\ \text{cristale } B = \overline{bA}\%;\ \text{cristale } C = \overline{ab}\%$$

Pe grafic se urmăreşte creşterea conţinutului de cristale A, a conţinutului de cristale B şi descreşterea conţinutului de fază lichidă la diversele temperaturi T_1^0, T_r^0, T_2^0, T_E^0 şi la solidificarea completă.

Efectele termice la solidificare şi topire. Analiza termică a cîtorva amestecuri ternare (fig. 4.53) arată paliere şi inflexiuni datorită efectelor termice. Se vor alege exemplificativ amestecurile sistemului ternar elementar din fig. 4.51. notate cu E, M_5, M_3, M_2. Amestecul eutectic E prezintă la temperatura T_E^0 un palier foarte pronunţat, $a—b$.

Amestecul M_5 prezintă la T_E^0 un palier mai puţin pronunţat a_1b_1 şi o inflexiune în intervalul de temperatură $T_E^0 - T_{m_5}$. Efectul termic total este $ab_1 + b_1b$. Amestecul M_5 situat pe curba limită e_3E este lipsit de perioada primară de solidificare, iar M_3 este lipsit de perioada secundară de cristalizare; de aceea, pe curbele lor de analiză termică apare un palier la T_E^0 şi o singură inflexiune.

Amestecul M_2 prezintă un palier puţin pronunţat la T_E^0 şi două inflexiuni, $T_E - T_{r_2}^0$, în intervalul perioadei secundare de solidificare şi o a doua inflexiune, $T_{r_2} - T_{m_2}$, în intervalul perioadei primare de solidificare. Efectul termic total este $ab_2 + b_2b'$.

Efectele termice puse în evidenţă la analiza termică constituie o metodă indicată pentru stabilirea succesiunii procesului de solidificare şi topire şi stabilirea experimentală a diagramelor de echilibru a unui sistem ternar.

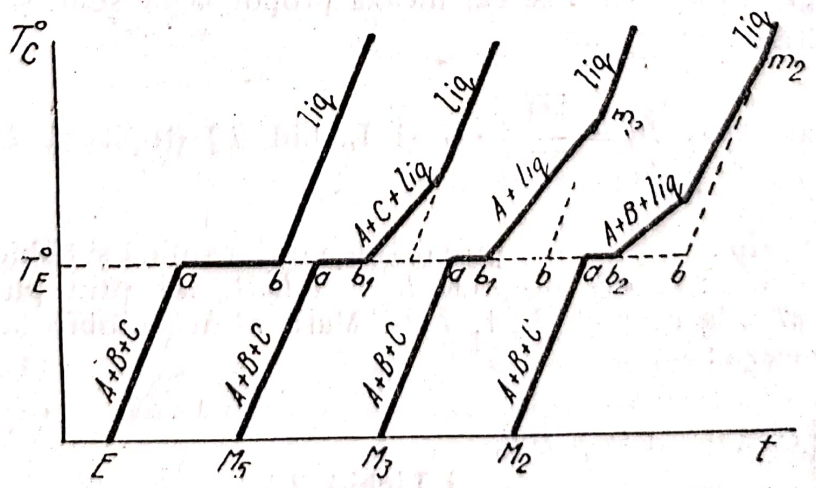


Fig. 4.53. Efecte termice la topirea şi solidificarea sistemelor ternare.

Tratamente termice — Echilibre întrerupte — interval de vitrifiere-sinterizare. Consideraţiile făcute la sistemele binare în ceea ce priveşte influenţa tratamentelor termice şi a echilibrelor întrerupte se aplică şi la sistemele ternare. Masele datorită răcirii rapide sînt, de cele mai multe ori, alcătuite din constituenţi cristalini şi sticlă. Componenţii cristalini reprezintă fazele solide în echilibru cu faza lichidă la temperatura la care s-a ars masa în cuptorul industrial, iar sticla reprezintă faza lichidă la temperatura la care a avut loc subrăcirea. Legile de echilibru termic, cunoaşterea diagramelor de echilibru şi aplicarea relaţiilor cantitative de fază, sînt în special utile în acest caz. Pentru un amestec de compoziţie dată, răcit brusc la o anumită temperatură, se poate deduce proporţia componenţilor cristalini, proporţia de sticlă, compoziţia sticlei etc. În acest caz se consideră că raportul de echilibru la temperatura la care a avut loc răcirea rapidă a fost stabilizat pentru temperatura ordinară; consideraţiile cantitative valabile pentru temperaturi înalte rămîn valabile pentru temperaturi joase în cazul unui tratament termic de răcire rapidă.

În ceea ce priveşte vitrifierea-sinterizarea, se constată că sistemele ternare prezintă avantajul unui interval mai larg de vitrifiere. Masele cu trei componenţi se vitrifică la temperaturi mai coborîte. Ca regulă, eutecticul ternar este mai coborît decît oricare din cele trei eutectice binare din care derivă. Aceste avantaje fac ca masele ternare să fie totdeauna preferate celor binare, uşurîndu-se procesului tehnologic.

4.4.3. SISTEME TERNARE CU COMPUŞI BINARI CONGRUENŢI

Se consideră un sistem ternar $A-B-C$ cu un compus binar de formula A_mB_n. În proiecţie (fig. 4.54) apar sistemele binare componente şi anume: sistemul $A-B$ cu două subsisteme binare şi cu eutecticele binare e_1 şi e_2, sistemul binar $B-C$ cu eutecticul binar e_2, sistemul binar $A-C$ cu eutecticul binar e_4 şi sistemul binar A_mB_n-C cu eutecticul binar e_5. Săgeţile arată sensul coborîtor al curbelor liquidus din sistemele binare respective.

Experimentînd şi făcînd determinări asupra amestecurilor ternare se obţine o suprafaţă liquidus care în figură este proiectată prin izoterme. Suprafaţa liquidus are patru vîrfuri în A, B, C şi A_mB_n şi două puncte de minim reprezentate prin cele două eutectice ternare E_1 şi E_2.

Sistemul ternar $A-B-C$ se împarte în două subsisteme ternare elementare: subsistemul ternar $A-A_mB_n-C$ cu eutecticul E_1 şi subsistemul ternar A_mB_n-B-C cu eutecticul E_2.

Mecanismul solidificării şi topirii expus la sistemul ternar elementar se aplică atît calitativ cît şi cantitativ pentru fiecare din cele două subsisteme ternare în parte. Pe diagramă sînt notate compartimentele de cristalizare primară.

Traseul curbei de solidificare pentru un amestec M, se construieşte unind

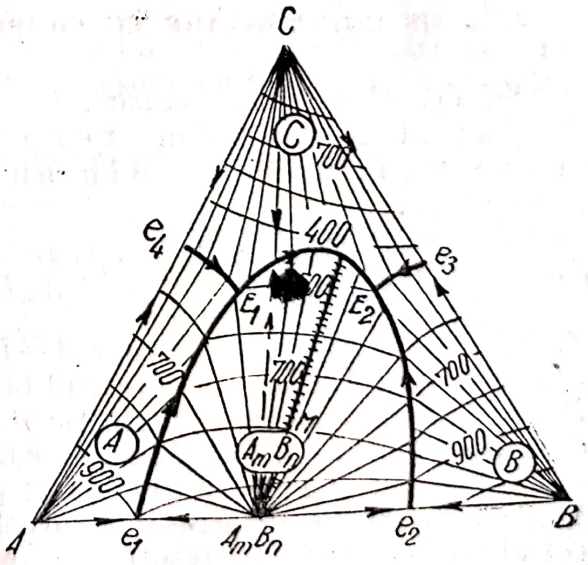


Fig. 4.54. Sistem ternar cu compus binar congruent.

vîrful compusului ce cristalizează primar (în exemplul ales A_mB_n) cu punctul masei M pînă ce dreapta intersectează o curbă limită în punctul r. Astfel, în exemplul ales de la $T^0_m = 800\,°C$ la $T^0_r = 450\,°C$ solidifică primar cristale $A_mB_n + liq$. Din punctul r traseul urmînd curba limită coboară în eutecticul ternar E_2 solidificîndu-se simultan $A_mB_n + C + liq$. La temperatura eutecticului ternar se termină solidificarea, cristalizînd $A_mB_n + C + B + liq$.

Dintre toate amestecurile ternare $A-C-C$ numai cele care se situează pe dreapta A_mB_n-C se comportă ca amestecuri binare, terminînd cristalizarea în eutecticul binar e_5.

Regula de paragenează. Sistemul ternar ca un compus chimic binar se împarte în două subsisteme ternare și anume: $A-A_mB_n-C$ și A_mB_n-B-C; fiecare subsistem ternar are un eutectic ternar. Masele cuprinse în fiecare din subsistemele ternare respectă următoarele reguli:

- Toate amestecurile situate într-unul din subsistemele ternare ascultă de eutecticul triunghiului respectiv, înțelegînd prin aceasta că încep topirea sau sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului subsistemului respectiv. Astfel, de exemplu, amestecurile din subsistemul $A-A_mB_n-C$ încep topirea la E_1, iar cele din subsistemul A_mB_n-B-C încep topirea la E_2;
- Toate amestecurile situate într-unul din subsistemele ternare au ca constituenți finali de solidificare componenții de la vîrfurile trunghiului respectiv. Astfel, constituenții amestecurilor din triunghiul $A-A_mB_n-C$ sînt $A + A_mB_n + C$, iar constituenții celor din A_mB_n-B-C sînt $A_mB_n + B + C$;
- Amestecurile cuprinse în sistemele binare care fac parte din sistemul ternar ascultă de eutecticele binare respective și au ca constituenți, după solidificare, cei doi componenți ai sistemului binar din care amestecul face parte. Ca exemplu, amestecurile de pe dreapta A_mB_n-C ascultă de eutecticul binar e_5 și au ca componenți finali $A_mB_n + C$;
- Aplicațiile calitative, traseul de solidificare și topire, precum și aplicațiile cantitative expuse la cazul sistemului ternar elementar sînt valabile pentru fiecare din subsisteme în parte.

4.4.4. SISTEME TERNARE CU COMPUȘI BINARI INCONGRUENȚI

Se deosebesc două cazuri.

Cazul I: sistem ternar cu compus binar incongruent, cînd unul din subsistemele ternare nu are eutectic.

Se consideră un sistem ternar $A-B-C$ (fig. 4.55 a) și se presupune că între A și B există un compus A_mB_n cu topire incongruentă, după reacția $A_mB_n \overset{T^0_g}{\rightleftarrows} A + liq \cdot g_1$. Pe latura $A-B$ se proiectează sistemul binar $A-B$ în care apare compusul A_mB_n, peritecticul binar g_1 și eutecticul binar e_2. Sistemele binare $B-C$ și $A-C$ au cîte un eutectic binar e_3 și e_4. Eutecticele binare sînt originile curbelor limită e_2E_2, e_3E_2, e_4G_1, iar peritecticul binar g_1 originea curbei limită cu resorbție g_1G_1; punctul G_1 poartă numele de peritectic ternar. Sensul coborîtor al curbelor limită este arătat cu săgeți simple, iar cel al curbei limită cu resorbție este arătat că săgeată dublă. În diagramă, sînt figurate liniile de pantă ale suprafeței liquidus care coboară din vîrfurile A, B, C, delimitînd compartimentele de cristalizare primară pentru A, B și C; de ase-

Scanned with OKEN Scanner

menea, compartimentul de cristalizare primară a lui A_mB_n care apare ca o inflexiune a suprafeței liquidus de-a lungul curbei limită cu resorbție g_1G_1.

Sistemul $A-B-C$ se împarte în două subsisteme ternare $A-A_mB_n-C$ și A_mB_n-B-C. Se observă că, în interiorul unuia sin subsisteme nu există un eutectic. Subsistemul ternar $A-A_mB_n-C$ lipsit de eutectic poartă numele de pseudosistem ternar.

Suprafața liquidus are un singur minim ternar în E_2; peritecticul G_1 nu este un punct de minim, cu un punct de inflexiune, iar curba limită $e_4-G_1-E_2$ are sens coborîtor către E_2. Topirea și solidificarea se poate urmări pentru fiecare subsistem ternar.

Amestecurile din subsistemul ternar A_mB_n-B-C se solidifică diferit; unele fără resorbție, altele cu resorbție.

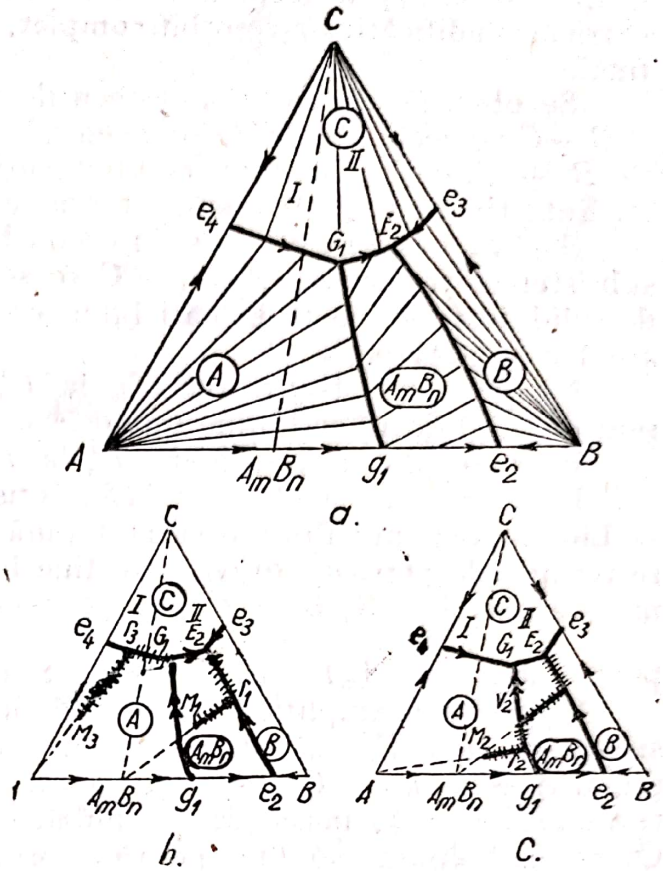


Fig. 4.55. Sistem ternar cu compus binar incongruent.

Exemplu de solidificare fără resorbție este cazul amestecului M_1 (fig. 4.55, *b*): solidificarea are loc în trei perioade, urmînd traseul de solidificare de la M_1 la r_1, pe linia care unește punctul A_mB_n cu M_1 unde cristalizează primar $A_mB_n + liq$; de la r_1 la E_2 cristalizează secundar $A_mB_n + B + liq.$; la E_2 cristalizează eutectic $A_mB_n + B + C$ + liq, și sistemul este invariat pînă la equizarea lichidului. Masa solidificată este alcătuită din $A_mB_n + B + C$ și regula de parageneză este respectată.

Solidificare cu resorbție totală se poate urmări la amestecul M_2 (fig. 4.55, *c*): solidificarea se face în cinci perioade după următorul traseu:

Perioada 1-a, de la $T^\circ_{M_2}$ la $T^\circ_{V_2}$, cristalizează primar componentul A + liq; traseul de solidificare se obține unind A cu M_2.

Perioada a 2-a, de la $T^\circ_{r_2}$ la $T^\circ_{V_2}$; traseul urmează curba limită peritectică g_1G_1, de-a lungul căreia are loc resorbția lui A, cu formare de A_mB_n după relația: $A + liq \rightleftharpoons A_mB_n$. Punctul V_2 se află intersectînd dreapta ce unește punctele A_mB_n cu M_2 cu curba limită de resorbție. Resorbția lui A la $T^\circ_{V_2}$ este totală, așa cum se va arăta ulterior.

Perioada a 3-a de la $T^\circ_{V_2}$ la $T^\circ_{W_2}$, traseul urmează linia $A_mB_n - M_2 - v_2 - v_2$, străbătînd zona de cristalizare primară A_mB_n; în această perioadă cristalizează A_mB_n + liq.

Perioada a 4-a, de la $T^\circ_{W_2}$ la $T^\circ_{E_2}$; traseul urmează curba limită binară e_2-E_2, cristalizînd simultan $A_mB_n + B + liq$.

Perioada a 5-a, la $T^\circ_{E_2}$, cristalizează simultan $A_mB_n + B + C$ în prezența lichidului eutectic E_2. Sistemul este invariant pînă la equizarea fazei

lichide. Masa M_2 în decursul solidificării a avut ca component primar A, care la sfîrșitul solidificării s-a resorbit complet, în așa fel că nu mai apare ca constituent final.

Se observă că, toate amestecurile cuprinse în subsistemul ternar $A_mB_n - B - C$ respectă regula de parageneză; ele au drept constituenți finali $A_mB_n + B + C$, deși pentru unele amestecuri a apărut ca fază primară și component A. Eutecticul acestui subsistem ternar este E_2.

Solidificare cu resorbție parțială. Amestecurile din subsistemul ternar $A - A_mB_n - C$ se solidifică cu resorbție parțială. Peocesul de solidificare se poate urmări luînd ca exemplu M_3 (fig. 4.55, b); cristalizarea are loc în trei perioade:

Perioada 1-a, de la $T^\circ_{M_3}$ la $T^\circ_{r_3}$, cristalizează component $A + liq$, traseul de solidificare se obține unind A cu M_3.

Perioada a 2-a, de la $T^\circ_{r_3}$ la $T^\circ_{G_1}$, cristalizează simultan $A + C + liq$.

Perioada a 3-a, la $T^\circ_{G_1}$, cristalizează simultan $A + C + A_mB_n + \text{Liq } G_1$, sistemul fiind invariant pînă la epuizarea fazei lichide. Solidificarea se termină la peritecticul G_1, care ține loc de eutectic pentru masele din subsistemul ternar $A - A_mB_n - C$. La peritectic, o parte din A se resoarbe parțial pentru a forma A_mB_n după ecuația: $A + \text{liq } G_1 \overset{T^\circ_{G_1}}{\rightleftarrows} A_mB_n$.

Pentru a exemplifica fenomenul de resorbție totală în cazul maselor din subsistemul $A_mB_n - B - C$ și cel de resorbție parțială a maselor din subsistemul $A - A_mB_n - C$ se va face o aplicație cantitativă (fig. 4.56). La temperaturile T°_r, T°_x, T°_v, masa M se împarte între A, A_mB_n și topiturile l_r, l_x, l_v. Construind epura, se duc pe rînd prin M paralele la dreptele rA și rA_mB_n, obținînd punctele A și p_r, apoi paralele la xA și xA_mB_n, obținînd punctele p_x și b_x și, în sfîrșit, paralela vA, rezultînd punctul b_v. Intrucît, punctul M se află situat pe dreapta vA_mB_n, paralela respectivă se confundă cu însăși dreapta. De aici rezultă grafic cantitatea de $A + \text{liq } r$ la T°_r, cantitatea de $A + A_mB_n + \text{liq } x$ la T°_x și cantitatea de $A_mB_n + \text{liq } V$ la T°_V. Se vede că la temperatura T°_r, cantitatea de A este maximă, ea scade la T°_x și devine zero la T°_v. Conținutul în A_mB_n la T°_r este zero și atinge la T°_v, valoarea Ab_v. Se verifică astfel resorbția totală a componentului A la temperatura T°_v în cazul masei M.

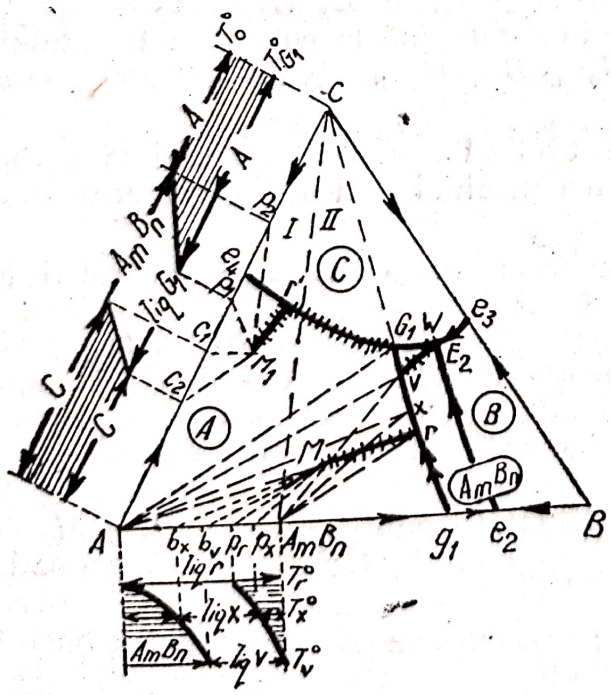


Fig. 4.56. Relații cantitative la resorbția într-un sistem ternar.

Resorbția parțială în cazul amestecului M_1 la temperatura $T^\circ_{G_1}$ se demonstrează ducînd prin M_1 paralele la AG_1 și CG_1; cînd temperatura a ajuns la $T^\circ_{G_1}$ masa M_1 se împarte între $A + C + \text{liq } G_1$, iar conținutul de A este maxim $\overline{Cp_1}\%$. Cînd masa M_1 s-a solidificat complet, ea se împarte între $A + C + A_mB_n$, ducîndu-se paralele prin M_1 la $A_mB_n\,C$ și $A_mB_n\,A$. Conținutul de A a scăzut la $\overline{Cp_2}\%$; diferența $\overline{Cp_1} - \overline{Cp_2}$ reprezintă cantitatea de A resorbită parțial.

Cazul II — Sistem ternar cu compus binar incongruent cînd ambele subsisteme ternare au eutectice ternare. În sistemul ternar din fig. 4.57, a, curba limită peritectică g_1E_1 taie linia de conjugaţie $C—A_mB_n$ în aşa fel că, fiecare din subsistemele ternare conţine cîte un eutectic ternar E_1 şi E_2.

Amestecurile din zona $g_1A_mB_ng'$, care aparţin subsistemului ternar $A_mB_n—B—C$, prezintă resorbţia totală a compusului A depus prin cristalizare primară. Traseul de solidificare (fig. 4.57 b) se construieşte unind A cu M_1 pentru a găsi punctul r_1, apoi unind A_mB_n cu M_1 pentru a găsi punctele v_1 şi w_1. Traseul este $M_1 — r_1 — v_1 — w_1 — E_2$. Resorbţia totală a lui A, depus de la M_1 la r_1 are loc de la r_1 la v_1. De la v_1 la w_1 cristalizează $A_mB_n + liq$; *de* la w_1 la E_2 cristalizează simultan $A_mB_n + B + liq$; la eutecticul E_2 cristalizează simultan $A_mB_n + C + B + liq$.

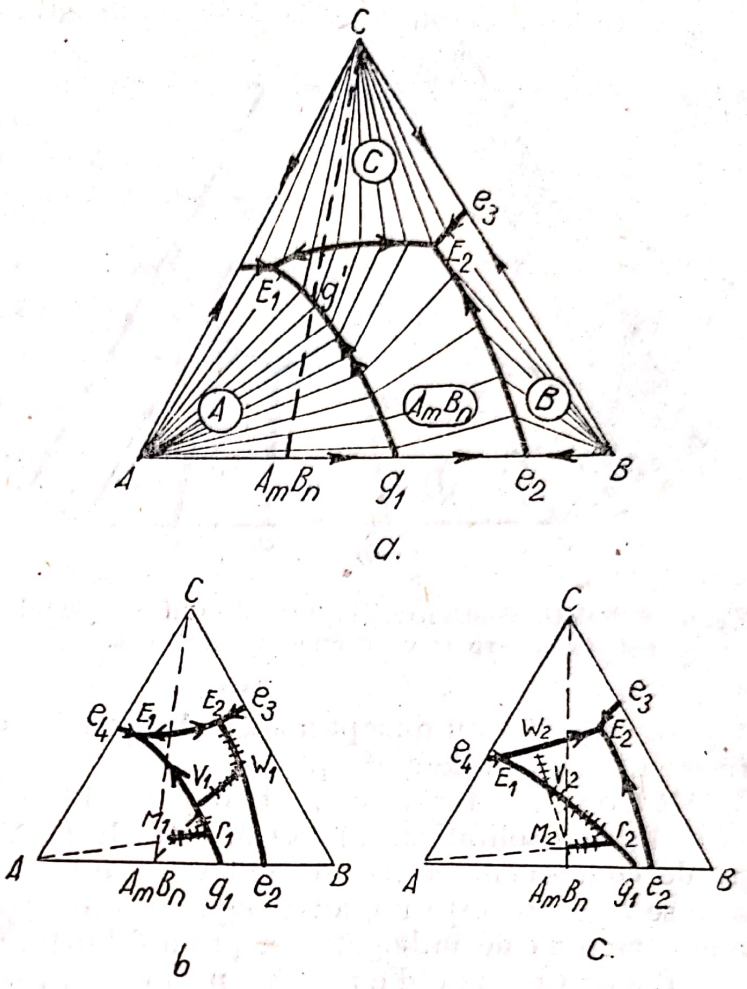


Fig. 4.57. Sistem ternar cu compus binar incongruent.

Interesante sînt amestecurile din zona $A_mB_n\ g'E_1$ care prezintă fenomenul de recurenţă. Pentru a explica recurenţa se ia ca exemplu masa M_2 (fig. 4.57, c). De la M_2 la r_2 cristalizează primar componentul $A + liq$; traseul de solidificare urmează curba limită de resorbţie de la $r_2—v_2$, unde are loc resorbţia totală $A + liq \rightleftharpoons A_mB_n$. Datorită pantei suprafeţei liquidus, reprezentată prin liniile de pantă, lichidul părăseşte curba limită de resorbţie şi trece pe traseul v_2w_2 în compartimentul de cristalizare primară a lui A_mB_n, cînd cristalizează $A_mB_n + liq$. De la w_2 la E_1 cristalizează simultan $A_mB_n + C + liq$; la eutecticul E_1 cristalizează simultan $A_mB_n + C + A + liq$. În acest caz, componentul A a cristalizat primar, a dispărut prin resorbţie totală şi a apărut din nou final la eutectic; acest fenomen este numit recurenţa componentului A; el se întîlneşte în geochimia unor magme.

Regulile de paragenează sînt respectate la compuşi incongruenţi. La toate cazurile discutate s-a văzut că masele cuprinse în fiecare din subsistemele ternare încep topirea sau sfîrşesc solidificarea la eutecticul subsistemului respectiv, sau în cazul cînd unul din subsisteme este lipsit de eutectic, peritecticul din subsistemul ternar vecin ţine loc de eutectic pentru aceste mase. Masele, după solidificare au ca constituenţi finali componenţii de la vîrfurile subsistemului ternar din care fac parte, indiferent dacă pentru unele au apărut componenţi care s-au resorbit.

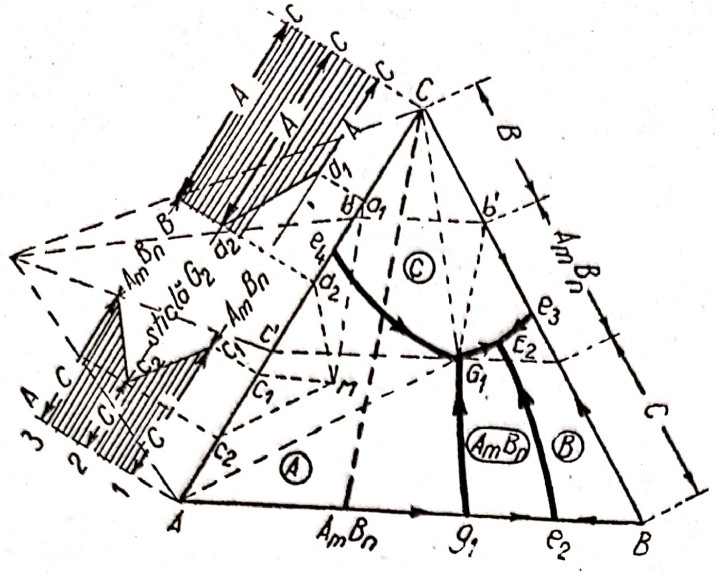


Fig. 4.58. Relaţii cantitative la tratamentul termic al sistemelor ternare cu compus incongruent.

Tratamentele termice şi echilibrele întrerupte prezintă, în cazul sistemelor ternare cu compuşi incongruenţi, unele aspecte interesante legate de resorbţie. Reacţia de resorbţie se face cu o anumită viteză, determinantă fiind vîscozitatea topiturii care ia parte la reacţie. Masele la care are loc resorbţia se pot solidifica după unul din următoarele trei moduri de tratament termic:

Răcire lentă de echilibru complet. La solidificare, masa M (fig. 4.58) este alcătuită din componenţii $A+C+A_mB_n$. Proporţia dintre componenţi este dată de epura în care prin M s-au dus paralelele la laturile $C - A_mB_n$ şi $A - A_mB_n$, de unde au rezultat punctele c_1 şi a_1.

Răcire bruscă, lichidul peritectic rămînînd o sticlă. La solidificare, masa M este alcătuită din $A + C +$ sticla G_1. Proporţia de component A (ce se resoarbe) este mult mai mare. Dacă componentul care se resoarbe este un component valoros, tratamentul de răcire rapidă constituie o metodă de îmbogăţire a produsului finit în acest component.

Răcire moderată prin cristalizare independentă (fără resorbţie) a topiturii peritectice. Se va considera aceeaşi masă M (fig. 4.58) ajunsă la cristalizare la temperatura $T^\circ_{G_1}$, cînd trebuie să aibă loc resorbţia parţială a lui A în topitura G_1. Dacă resorbţia nu are loc, lichidul G_1 se solidifică indepentent, ca şi cînd ar fi o topitură de compoziţie G_1 în subsistemul $A_mB_n - B - C$; prin coborîrea temperaturii continuă să cristalizeze $C + A_mB_n$, iar lichidul sărăcit ajunge la eutecticul E_2, unde apare $A_mB_n + B + C$.

Transpunînd fenomenul în epură, rezultă că la temperatura $T^\circ_{G_1}$ au cristalizat componenţii $A + C$, daţi de punctele a_2 şi c_2, ca şi în cazul precedent; cantitatea de lichid G_1 este $\overline{a_2c_2}$. Prin cristalizare independentă, lichidul G_1 va solidifica în continuare pînă la T°_{E2} $A_mB_n + C + B$, în proporţiile obţinute pe epură ducînd prin G_1, paralele la $A_mB_n - C$ şi $A_mB_n - B$, de unde rezultă punctele b' şi c'.

Din cristalizarea independentă a lichidului G_1 rezultă un surplus de component $C = \overline{Bc'}$, component $A_mB_n = \overline{c'b'}$ şi component $B = \overline{Cb'}$. Cantitatea de lichid G_1 fiind $\overline{c_2a_2}$, prin similitudine geometrică se duc dreptele Ac'_2 şi Ca'_2, iar prin punctul O se duc dreptele Ob' şi Oc' rezultînd punctele b_3 şi c_3. Epura construită arată: cantitatea de component $A = \overline{Ca'_2}\%$, cantitatea de component $C = \overline{Ac_3}\%$, cantitatea de component $A_mB_n = \overline{c_3b_3}\%$, cantitatea de component $B = \overline{b_3a'_2}\%$. Se observă că faţă de răcirea lentă (echilibru complet), prin răcire moderată (cristalizare independentă) proporţia de component care se resoarbe A este mai mare şi că proporţia de component incongruent A_mB_n este mai mică;

în acest caz, produsul finit are și o cantitate mică de compus B, contrar regulei de parageneză.

Tratamentele termice la sistemele ternare se încadrează în aceleași reguli analoge cu cele ale sistemelor binare.

- Prin tratament termic de răcire lentă se avantajează compusul incongruent $A\,B$ și se dezavantajează compusul care se resoarbe, A;
- Prin tratament termic de răcire rapidă sau moderată se avantajează compusul care se resoarbe A și se dezavantajează compusul incongruent A_mB_n.

4.4.5. SISTEME TERNARE CU COMPUȘI CONGRUENȚI ÎN CADRUL SISTEMELOR BINARE ȘI INCONGRUENȚI ÎN CADRUL SISTEMELOR TERNARE.

Cazul I. Regula de parageneză se respectă (fig. 4.59, a). Sistemul ternar $A-B-C$ cuprinde un compus binar congruent A_mB_n Suprafața liquidus prezintă patru maxime în vîrfurile A, B, C, A_mB_n și un minim în E_2. Sistemul se împarte în două subsisteme ternare $A-A\,B-C$ și A_mB_n-B-C, primul fiind lipsit de eutectic ternar; subsistemul A_mB_n-B-C conține eutecticul E_2 și peritecticul G_1. Curba limită e_1G_1 este pe porțiunea $g_1'G_1$ o curbă limită de resorbție, A_mB_n fiind incongruent în anumite concentrații ternare după relația $A_mB_n \rightleftharpoons A + liq$.

Ca exemple interesante, se vor releva amestecurile din zona g_1G_1l, din subsistemul ternar A_mB_n-B-C, amestecuri care prezintă fenomenul de resorbție totală a compusului A. Amestecul M_1 (fig. 4.59, b) prezintă următorul mecanism de solidificare:

Perioada 1-a, de la T°_{m1} la T°_{r1}, cristalizează primar $A + liq$;

Perioada a 2-a, de la T°_{r1} la T°_{G1} cristalizează secundar $A + C + liq$;

Perioada a 3-a, la T°_{G1}, resorbția lui $A + liq \overset{T^\circ_{G_1}}{\rightleftharpoons} A_mB_n$. Temperatura $T^\circ_{G_1}$ este un punct cvadruplu, găsindu-se în echilibru patru faze: $A + C + A_mB_n + liq$, ea rămîne staționară pînă ce A se resoarbe complet.

Perioada a 4-a, de la T°_{G1} la $T^\circ_{E_2}$, cristalizează simultan $A_mB_n + C + liq$.

Perioada a 5-a, la $T^\circ_{E_2}$, cristalizează $A_mB_n + C + B + liq$; temperatura $T^\circ_{E_2}$ este un punct cvadruplu staționar pînă la epuiza-

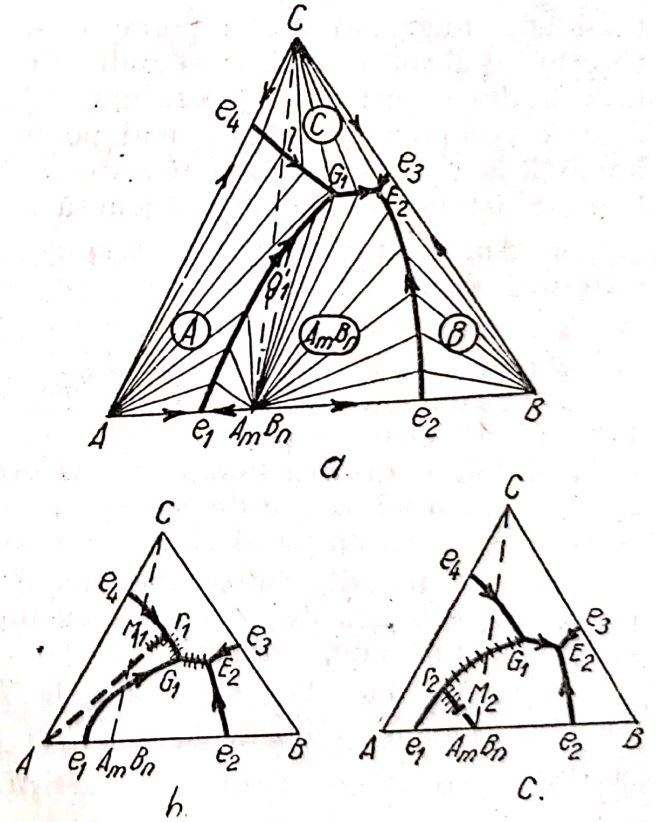


Fig. 4.59. Sistem ternar cu compus binar congruent în cazul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar.

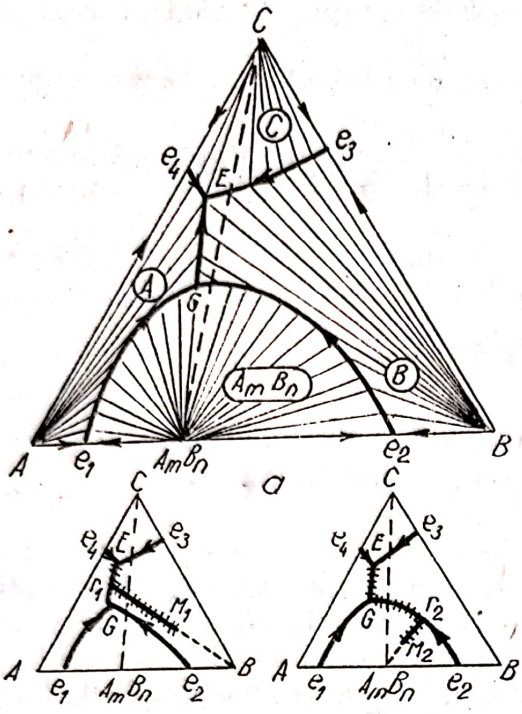


Fig. 4.60. Sistem ternar cu compus binar congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar (excepție de la regula de parageneză).

rea lichidului. Regula de parageneză se respectă: după solidificare, masa este constituită din $A_mB_n + B + C$.

Amestecurile din subsistemul $A-A_mB_n-C$ termină solidificarea la peritecticul G_1, cu resorbția parțială a componentului A. Fie ca exemplu amestecul M_2 (fig. 4.59, c):

Perioada 1-a, de la T°_{M2} la T°_{r2}, cristalizează primar $A_mB_n + liq$.

Perioada a 2-a, de la T°_{r2} la T°_{G1}, cristalizează secundar $A_mB_n + A + liq$.

Perioada a 3-a, la $T^\circ_{G_1}$, cristalizează peritectic $A_mB_n + A + C + liq$, cu resorbție partială de A. Resorbția parțială a lui A la peritectic se demonstrează construind epura cantitativă a fenomenului de solidificare; lichidul peritectic G_1 are o cantitate prea mică de A și prea mare de B, fiind necesară resorbția parțială a lui A pentru a se putea forma cantitatea de component A_mB_n.

Cazul II. Excepția la regula de parageneză. În sistemul ternar $A-B-C$ (fig. 4.60, a), componentul binar congruent A_mB_n poate cristaliza numai la anumite concentrații ale topiturilor ternare. Sub o anumită limită de temperatură, el nu mai cristalizează din topituri; temperatura T°_G reprezintă temperatura cea mai coborîtă la care componentul A_mB_n mai poate apărea. Sistemul ternar ar trebui să se împartă în două subsisteme ternare $A-A_mB_n-C$ și A_mB_n-B-C. Se observă că, la acest sistem regulile de parageneză nu se respectă.

- Amestecurile cuprinse în zona $A-G-B-C$ (exemplu M_1) (fig. 4.60, b) solidifică după cum uremează:

Perioada 1-a, de la $T^\circ_{m_1}$ la $T^\circ_{r_1}$, cristalizează primar $B + liq$.

Perioada a 2-a, de la $T^\circ_{r_1}$ la T°_E, cristalizează secundar $B + A + liq$.

Perioada a 3-a, de la T°_E, cristalizează eutectic $B + A + C + liq$.

Punctul T°_E este un punct cvadruplu invariant, temperatura rămînînd staționară pînă la epuizarea lichidului. Amestecurile din această zonă, indiferent dacă aparțin unuia sau altuia din subsistemele ternare, au ca component final $A + B + C$, ca și cînd compusul A_mB_n nu există;

- Amestecurile din compartimentul de cristalizare primară A_mB_n solidifică cu resorbție totală de A_mB_n. Ca exemplu, fie amestecul M_2 (fig. 4.60, c) care solidifică după cum urmează:

Perioada 1-a, de la $T^\circ_{M_2}$ la $T^\circ_{r_2}$, cristalizează primar $A_mB_n + liq$;

Perioada a 2-a, de la $T^\circ_{r_2}$ la T°_G, cristalizează secundar $A_mB_n + B + liq$.

Perioada a 3-a, la T°_G, se resoarbe $A_mB_n \overset{T^\circ_G}{\rightleftharpoons} A + B + liq$; temperatura T°_G este un punct cvadruplu invariant și reprezintă un peritectic. Temperatura poate coborî după resorbția lui A_mB_n.

Scanned with OKEN Scanner

Perioada a 4-a, de la T°_G la T°_E, cristalizează simultan $A + B + liq$.

Perioada a 5-a, la T°_E, cristalizează eutectic $A + B + C + liq$; temperatura T°_E este un punct cvadruplu invariant, la care se equizează lichidul.

Şi în acest caz rezultă în final, la cristalizare, $A + B + C$ indiferent de subsistemul ternar în care se situează masa. Componentul A_mB_n nu poate apărea decît la un tratament termic de răcire bruscă la temperaturi mai mari decît T°_G.

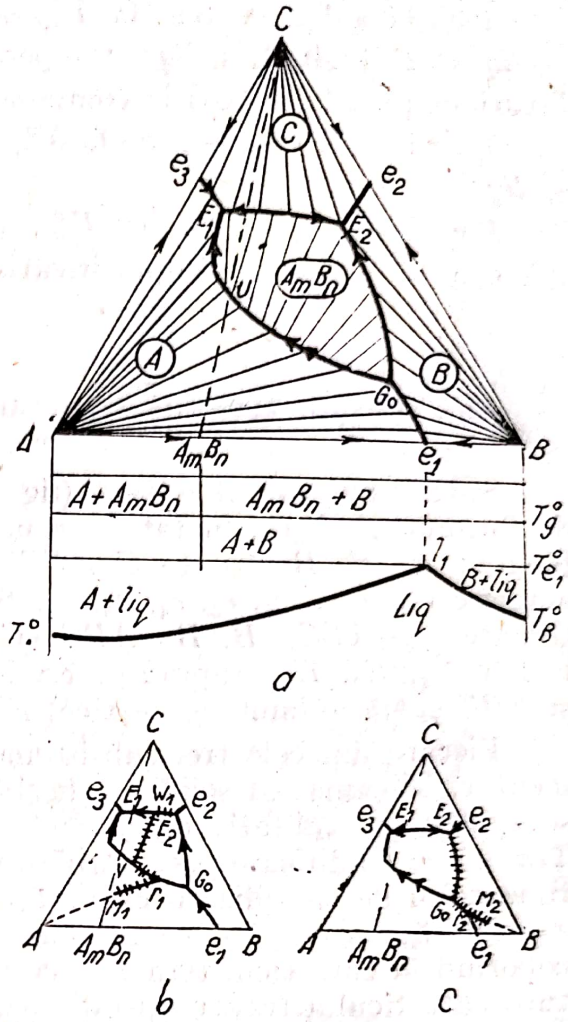


Fig. 4.61. Sistem ternar cu compus binar incongruent în fază solidă.

4.4.6. SISTEME TERNARE CU COMPUŞI BINARI INCONGRUENŢI ÎN FAZĂ SOLIDĂ

În sistemul ternar $A - B - C$ (fig. 4.61, a), componentul A_mB_n este incongruent în fază solidă, fiind stabil sub o anumită limită de temperatură. Temperatura T°_G, reprezintă cea mai înaltă temperatură la care componentul A_mB_n mai este stabil în prezenţa topiturilor ternare. În acest sistem, apar două subsisteme ternare, fiecare cu cîte un eutectic E_1 şi E_2 şi, în plus, un peritectic dublu coborîtor (furcă) G_0, a cărui semificaţie va fi expusă mai jos; curba limită G_0u este o curbă de resorbţie. Urmărind mecanismul solidificării, se constată că regula de parageneză este respectată: masele din subsistemul $A-A_mB_n-C$ ascultă de eutecticul E_1 şi componenţii lor finali sînt cei de la vîrfurile subsistemului; masele din zona $A-A_mB_n-u$ aparţinînd acestui subsistem prezintă resorbţia parţială a componentului A după relaţia $A + liq \rightleftharpoons A_mB_n$. Masele din subsistemul A_mB_n-B-C ascultă de eutecticul E_2.

Amestecurile din zona $A_mB_n-B-G_0-u$ prezintă resorbţia totală a componentului A. Astfel, amestecul M_1 (12.81, b) solidifică după cum urmează:

Perioada 1-a, de la $T^\circ_{M_1}$ la $T^\circ_{r_1}$, cristalizează primar $A + liq$.

Perioada a 2-a, de la $T^\circ_{r_1}$ la $T^\circ_{v_1}$, resoarbe total $A + liq \rightleftharpoons A_mB_n$.

Perioada a 3-a, de la $T^\circ_{v_1}$ la $T^\circ_{w_1}$, cristalizează $A_mB_n + liq$.

Perioada a 4-a, de la $T^\circ_{w_1}$ la $T^\circ_{E_2}$, cristalizează simultan $A_mB_n + C + liq$.

Perioada a 5-a, la $T^\circ_{E_2}$, cristalizează eutectic $A_mB_n + C + B + liq$.

Peritecticul dublu coborîtor G_0 este un punct de trecere şi nu are nici un rol în ceea ce priveşte începutul sau sfîrşitul solidificării. Astfel, masa M_2 (fig. 4.61, c) solidifică după cum urmează:

Perioada 1-a, de la $T^\circ_{M_2}$ la $T^\circ_{r_2}$, cristalizează primar $B + liq$.

Perioada a 2-a, de la $T^\circ_{r_2}$ la $T^\circ_{G_0}$, cristalizează simultan $B + A + liq$.

Perioada a 3-a, la $T^{\circ}_{G_2}$, se resoarbe total A, după relaţia $B + A + liq \rightleftharpoons B + A_mB_n + liq$; temperatura $T^{\circ}_{G_2}$ reprezintă un punct cvadruplu invariant pînă la dispariţia componentului A.

Perioada a 4-a, de la $T^{\circ}_{G_2}$ la $T^{\circ}_{E_2}$, cristalizează simultan $B + A_mB_n + liq$;

Perioada a 5-a, la $T^{\circ}_{E_2}$, cristalizează eutectic $B + A_mB_n + C + liq$; $T^{\circ}_{E_2}$ este un punct cvadruplu invariant, la care se epuizează faza lichidă.

4.4.7. SISTEME TERNARE CU COMPUŞI TERNARI CONGRUENŢI

Sistemul ternar. $A-B-C$ (fig. 4.62) are un compus chimic ternar congruent de formula $A_mB_nC_p$ (notat pe scurt ABC). În acest sistem apar şase sisteme binare: $A-B$, $B-C$, $A-C$ $ABC-A$, $ABC-B$, $ABC-C$, fiecare cu cîte un eutectic binar e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6. Sistemul ternar se împarte în trei subsisteme ternare $A-ABC-B$, $B-ABC-C$, $A-ABC-C$, fiecare cu cîte un eutectic ternar E_1, E_2, E_3. Suprafaţa liquidus are patru vîrfuri (maxime) în A, B, C şi ABC şi trei minime (eutectice) E_1, E_2, E_3.

Fiecare din cele trei subsisteme ternare corespunde unui sistem ternar elementar. Mecanismul solidificării şi topirii analizat la sistemul ternar elementar se aplică, atît calitativ cît şi cantitativ, fiecăruia din aceste subsisteme ternare. Traseul de solidificare se construieşte după regula cunoscută, unind vîrful compartimentului de cristalizare primară, în care se situează amestecul, cu punctul care reprezintă masa, pînă ce intersectează curba. Traseul urmează curba limită, coborînd în eutecticul ternar, cristalizînd simultan două faze solide: la temperatura eutecticului ternar cristalizează simultan trei faze solide; eutecticul ternar fiind un punct cvadruplu invariant, faza lichidă se epuizează şi solidificarea se termină. Dintre toate amestecurile ternare cele situate pe dreptele $A-ABC$, $B-ABC$, $C-ABC$, se comportă ca amestecuri binare, solidificîndu-se în eutecticele binare respective e_6, e_5, e_4 şi sînt, în final, alcătuite din doi componenţi solizi.

Reguli de paragenează. Masele cuprinse în fiecare din subsistemele ternare respectă următoarele reguli:

- Toate masele situate într-unul din subsistemele ternare ascultă de eutecticul ternar al subsistemului respectiv, înţelegînd prin aceasta că începe topirea sau sfîrşesc solidificarea la eutecticul subsistemului respectiv;
- Toate amestecurile situate într-un anumit subsistem ternar au drept constituenţi finali de solidificare componenţii de la vîrfurile triunghiului respectiv;
- Aplicaţiile calitative, traseul de solidificare şi topire, precum şi aplicaţiile cantitative expuse la cazul sistemului ternar elementar, sînt valabile pentru fiecare din subsistemele ternare în parte.

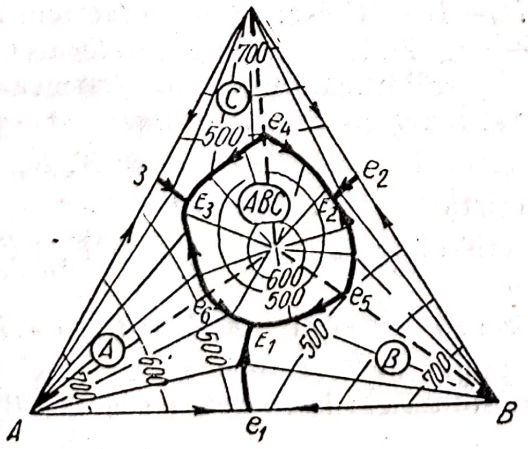


Fig. 4.62. Sistem ternar cu compus ternar congruent.

4.4.8. SISTEME TERNARE CU COMPUȘI TERNARI INCONGRUENȚI

În sistemul ternar $A-B-C$ (fig. 4.63, a), componentul ternar $A_mB_nC_p$ are topire incongruentă:

$$A_mB_nC_p \overset{T_u^\circ}{\rightleftharpoons} A + liq \cdot u.$$

Sistemul se împarte în trei subsisteme ternare $A-B-ABC$, $A-C-ABC$, $B-C-ABC$, două din triunghiuri avînd cîte un eutectic ternar E_2, E_3 în interiorul lor; triunghiul $A-B-ABC$ este lipsit de eutectic ternar, în schimb în triunghiul vecin $A-B-C-ABC$ apare un peritectic G_1; curba G_1E_3 este o curbă limită de resorbție pe porțiunea $G_1 1$.

Topirea și solidificarea pentru fiecare subsistem ternar în parte, au loc în modul următor:

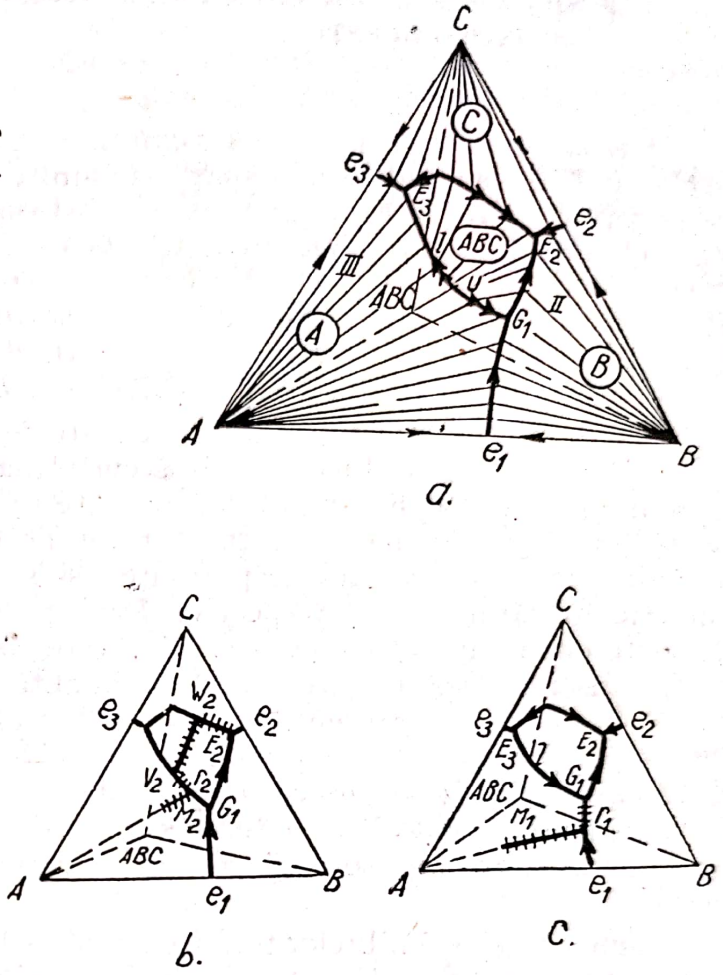


Fig. 4.63. Sistem ternar cu compus ternar incongruent.

• Amestecurile din subsistemul ternar $A-B-ABC$ se solidifică cu resorbție parțială. Astfel masa M_1 (fig. 4.63, c) cristalizează primar $A+liq$ pe traseul $M_1 - r_1$; de la r_1 la G_1 cristalizează secundar $A + B + liq$; la peritecticul G_1 odată cu resorbția apare $ABC+A+B+liq$; acesta este un punct cvadruplu invariant pînă la epuizarea lichidului. Masele din acest subsistem ternar termină solidificarea sau încep topirea la temperatura peritecticului G_1; componenții finali sînt cei de la vîrfurile triunghiului iar regula de parageneză este respectată;

• Amestecurile din subsistemul $B-C-ABC$ din zona $B-G_1-1-ABC$, solidifică cu resorbție totală de A. Astfel, amestecul M_2 (fig. 4.63, b) solidifică primar de la $T^\circ_{M_2}$ la $T^\circ_{r_2}$, compus $A + liq$; între $T^\circ_{r_2}$ și $T^\circ_{v_2}$ traseul urmează curba limită de resorbție, unde componentul A se resoarbe cu formare de ABC; între $T^\circ_{v_2}$ și $T^\circ_{w_2}$, traseul străbate compartimentul de cristalizare primară ABC, solidificînd component $ABC+liq$; între $T^\circ_{w_2}$ și $T^\circ_{E_2}$, cristalizează simultan $ABC + C + liq$; la $T^\circ_{E_2}$, cristalizează eutectic $ABC+C+B+liq$; punctul $T^\circ_{E_2}$ este un punct invariant, la care se epuizează faza lichidă;

• Amestecurile din subsistemul ternar $A-C-ABC$ termină solidificarea la eutecticul E_3; interesante sînt masele din zona $A-ABC-1$, care prezintă resorbția parțială a lui A pe traseul curbei limită de resorbție $u-1$.

Regulile de parageneză sînt totdeauna respectate și anume: toate masele situate într-un anumit subsistem ternar ascultă de eutecticul sau peritecticul subsistemului respectiv și au drept compuși finali componenții de la vîrfurile triunghiului, deși o bună parte din mase prezintă resorbție.

Sisteme ternare complexe cu compuși congruenți. Cazul cel mai general este acela cînd în sistemul ternar apar mai mulți compuși chimici, atît binari cît și ternari (fig. 4.64). În exemplul dat se consideră că între A și B există doi compuși chimici binari D_1, D_2, între $B-C$ un compus D_3, între $A-C$ există trei compuși chimici D_4, D_5, D_6, iar între $A-B-C$, doi compuși ternari D_7, D_8. Pe diagramă s-au dus liniile care împart sistemul $A-B-C$ în 11 subsisteme ternare notate I, II ... XI. Compușii fiind congruenți, în fiecare subsistem apare cîte un eutectic ternar E_1, E_2, E_3 ... E_{11}.

După componența sa, o masă oarecare se situează în diagramă într-un anumit subsistem ternar. Fiecare subsistem ternar reprezintă un sistem ternar elementar la care se aplică regulile cunoscute privind solidificarea, topirea, regulile de parageneză, regulile de tratament termic etc. Astfel, masele situate într-un anumit subsistem ternar încep topirea și sfîrșesc solidificarea la temperatura eutecticului triunghiului respectiv. Dacă pe diagramă sînt figurate izotermele, se poate citi temperatura la care masa este complet topită. Dacă se construiește grafic traseul de solidificare pentru o anumită masă, din aceasta se deduce succesiunea formării constituenților și se pot trage concluzii asupra tratamentelor termice privind fazele primare de constituenți cristalini și sticlă. Aplicînd regulile de calcul cantitativ se deduce raportul dintre faza solidă și lichidă (sticlă) și gradul de vitrificare a masei la o temperatură dată. După solidificare, constituenții masei date sînt componenții de la vîrfurile triunghiului subsistemului respectiv.

Cunoașterea echilibrelor termice a sistemelor din care fac parte masele tehnice este de mare importanță, întrucît ele dau posibilitatea de a deduce în primul rînd compoziția rațională a amestecului acestora. Astfel, dacă se consideră că proprietățile tehnice ale produsului depind în mod direct de constituenții masei și dacă se cunosc constituentul „valoros" și constituenții „dăunători", dozajele se alcătuiesc astfel încît masa să se plaseze în diagramă în acel subsistem ternar în care componentul valoros apare drept component de parageneză. Dozajele care ar situa masa în subsistemele de parageneză în care apare componentul dăunător — se exclud. Pentru ca procesul tehnologic să fie economic se preferă subsistemul ternar al cărui eutectic și izoterme sînt situate la cele mai joase temperaturi. Dozajele se vor stabili astfel încît masa să se plaseze în compartimentul de cristalizare primară a componentului „valoros", cunoscînd că constituenții de cristalizare primară sînt totdeauna avantajați, pe cînd constituenții de formație secundară sau terțiară rămîn sub formă de sticlă la răcire rapidă. Cînd constituentul valoros este incongruent și are loc resorbția parțială cunoașterea temperaturii la care începe resorbția dă indicații asupra tratamentului de răcire a masei, în scopul împiedicării resorbției.

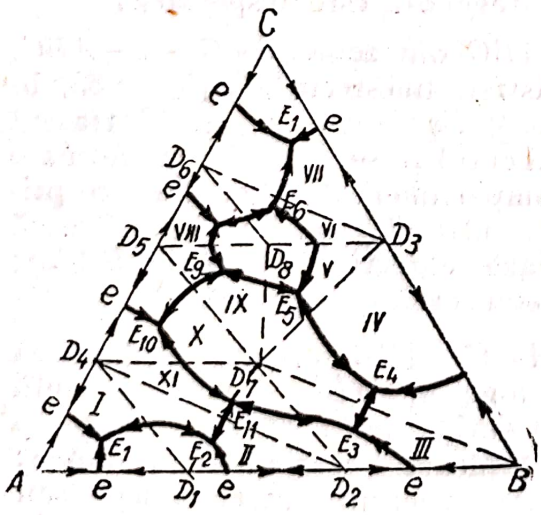


Fig. 4.64. Sistem ternar complex cu compuși congruenți.

În cazul cînd compușii chimici sînt incongruenți, unele subsisteme ternare sînt lipsite de eutectic, apărînd însă peritectice în unele din triunghiurile vecine (fig. 4.65).

Sistemul $A-B-C$ prezintă doi compuși binari D_1 și D_2; el se împarte în trei triunghiuri de parageneză, notate I, II, III. În cazul exemplificat (fig. 4.65, a), ambii compuși sînt congruenți și apar trei eutectice ternare E_1, E_2, E_3, găsindu-se cîte un eutectic în cuprinsul fiecărui triunghi de parageneză. În alt caz (fig. 4.65, *b*), compusul D_1 este congruent și D_2 este incongruent; în acest caz triunghiul I nu conține eutectic dar apare un peritectic G_1, plasat în subsistemul II; masele din subsistemul I ascultă de peritecticul G_1. Subsistemului II îi corespunde eutecticul E_2, iar subsistemului III, îi corespunde eutecticul E_3. În cazul exemplificat în fig. 4.65, c, ambii compuși D_1 și D_2 sînt incongruenți; în acest caz, subsistemele I și II nu conțin în interiorul lor eutectice, însă apar două peritectice situate în subsistemul III. Subsistemului I îi corespunde peritecticul G_1, subsistemului II îi corespunde peritecticul G_2, iar subsistemului III îi corespunde eutecticul E_3. Regulile de solidificare, topire, parageneză, cunoscute la sistemele elementare, se aplică pentru fiecare sistem în parte.

În următoarele exemple (fig. 4.66) se consideră un sistem ternar $A-B-C$, care în cazul *a* are un compus ternar incongruent D_1. Sistemul are trei subsisteme ternare, I, II, III, cărora le corespund eutecticele E_1, E_2 și peritecticul G_3. În cazul *b*, sistemul are un compus ternar D_1 incongruent și un compus binar congruent D_3; sistemul este împărțit în patru subsisteme ternare, I, II, III, IV,

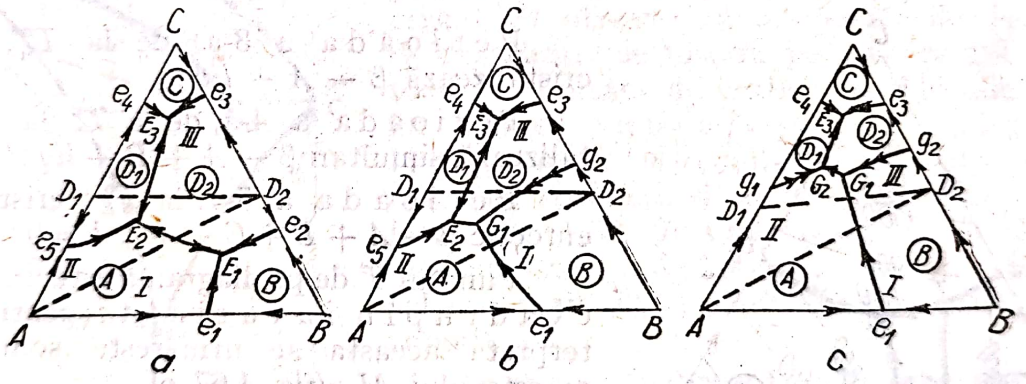


Fig. 4.65. Sistem ternar complex cu compuși ternari incongruenți.

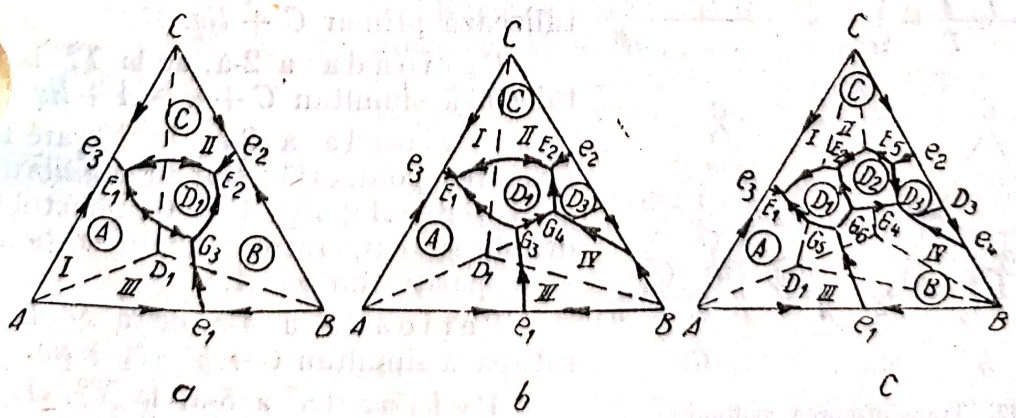


Fig. 4.66. Sistem ternar complex cu compuși binari congruenți și incongruenți.

cărora le corespund E_1, E_2, G_3, G_4. Curbele limită de resorbție și zonele de cristalizare primară sînt arătate în diagramă.

În cazul *c*, sistemul are doi compuși ternari incongruenți D_1, D_2 și un compus binar congruent D_3; sistemul se împarte în șase subsisteme ternare I, II, ... VI; triunghiurile III, IV, VI nu au în interiorul lor eutectice, în schimb le corespund trei peritectice G_3, G_4, G_6 situate în subsistemele vecine. Trecerea de la un sistem simplu *a* la sistemele complexe *b* și *c*, în ceea ce privește dispoziția curbelor limită și a compartimentelor de cristalizare primară, se poate urmări pe figurile respective.

4.4.11. TRANSFORMĂRI POLIMORFE ALE SISTEMELOR TERNARE

La sistemele ternare apar transformări polimorfe care au loc în prezența fazei lichide și transformări polimorfe care se fac în fază solidă.

Transformări polimorfe în prezența fazei lichide. Diagrama (fig. 4.67) tratează cazul unui sistem ternar $A-B-C$, în care compusul A are două stări polimorfe $\beta-A \overset{T_t^\circ}{\rightleftharpoons} \alpha-A$, unde $T_t^\circ > T_E^\circ$. Izoterma T_t° în zona de cristalizare primară a componentului A este tT. Procesul de solidificare se poate urmări la masa M_1 (fig. 4.67, b):

Perioada 1-a, de la $T_{M_1}^\circ$ la $T_{t_1}^\circ$, cristalizează primar $\alpha-A+liq$;

Perioada a 2-a, la $T_{t_1}^\circ$; are loc transformarea polimorfă

$$\alpha - A + liq \overset{T_{t_1}^\circ}{\rightleftharpoons} \beta - A + liq;\ V = 1;$$

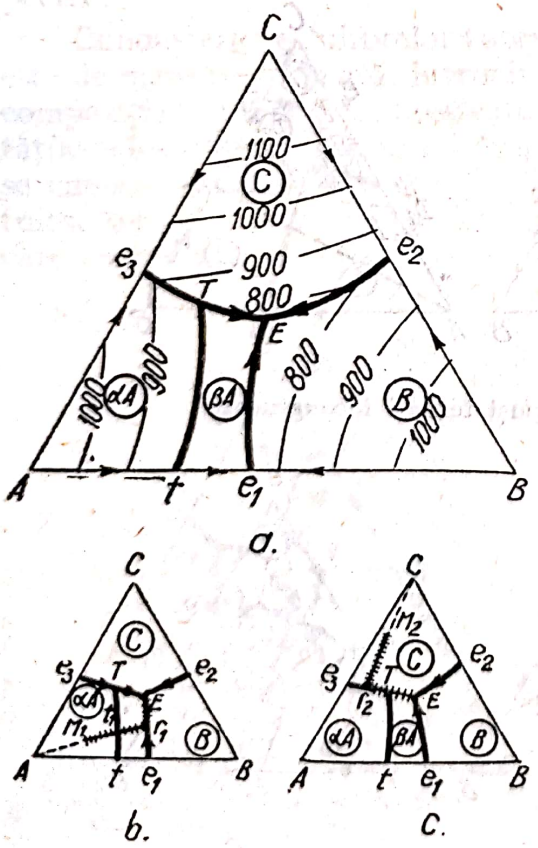


Fig. 4.67. Transformarea polimorfă în prezența fazei lichide la sisteme ternare.

Perioada a 3-a, de la $T_{t_1}^\circ$, la $T_{r_1}^\circ$, cristalizează $\beta - A + liq$;

Perioada a 4-a, de la $T_{r_1}^\circ$ la T_E°, cristalizează simultan $\beta - A + B + liq$;

Perioada a 5-a, la T_E°; cristalizează eutectic $\beta - A + B + C + liq$; $V=0$;

Punctul T de pe diagramă este un punct cvadruplu invariant; pentru a interpreta aceasta se urmărește solidificarea amestecului M_2 (fig. 4.67, c).

Perioada 1-a, de la $T_{M_2}^\circ$ la $T_{r_2}^\circ$, cristalizează primar $C + liq$.

Perioada a 2-a, de la $T_{r_2}^\circ$ la T_T°, cristalizează simultan $C + \alpha - A + liq$.

Perioada a 3-a, la T_T°, are loc transformarea polimorfă; sînt în echilibru $C + \alpha - A + \beta - A + liq$; $V = 0$; punctul este cvadruplu și temperatura rămîne staționară pînă la dispariția lui $\alpha-A$.

Perioada a 4-a, de la T_T° la T_E°, cristalizează simultan $C + \beta - A + liq$.

Perioada a 5-a, la T_E°, cristalizează eutectic $C + \beta - A + B + liq$; $V = 0$.

Transformări polimorfe în faza solidă. Diagrama (fig. 4.68) tratează cazul unui sistem ternar elementar $A-B-C$ în care compusul A are două stări polimorfe $\beta-A \overset{T_t^\circ}{\rightleftarrows} \alpha-A$ și $T_t^\circ < T_E^\circ$. Toate amestecurile din sistemul dat termină solidificarea la T_E°; la solidificare, componenții sînt $\alpha - A + B + C$. Cînd masa solidificată ajunge la temperatura T_t° are loc transformarea polimorfă. La această temperatură sînt în echilibru patru faze solide $\alpha-A+\beta-A+B+C$; $V=0$. Temperatura T_t° este un punct cvadruplu invariant ceea ce înseamnă că rămîne staționară pînă la epuizarea uneia din faze și anume $\alpha-A$. Transformarea polimorfă se face în acest caz după solidificarea completă, fără prezența fazei lichide.

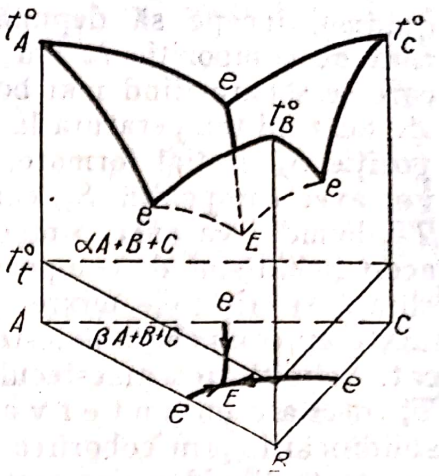


Fig. 4.68. Transformarea polimorfă în prezența fazei solide la sisteme ternare.

4.4.12. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE CONTINUĂ. MECANISMUL SOLIDIFICĂRII ȘI TOPIRII

În diagrama spațială a sistemului $A-B-C$ (fig. 4.69 a) apar cele trei sisteme binare $A-B$, $B-C$, $A-C$, fiecare cu curbele liquidus și solidus continue. Dacă se fac amestecuri ternare, acestea se aduc la topire și prin răcire atentă se determină temperatura la care începe să se depună primul cristal. Se observă că temperaturile de început de cristalizare se înscriu pe o suprafață învăluitoare L, limitată de curbele liquidus ale sistemelor binare; suprafața este suprafața liquidus a sistemului ternar, care, în acest caz, este continuă și nu are eutectice. În proiecție (fig. 4.69, b) s-au trasat liniile de pantă ale suprafeței liquidus care pornesc din vîrful cel mai înalt T_A° și converg către vîrful ca mai coborît T_B°.

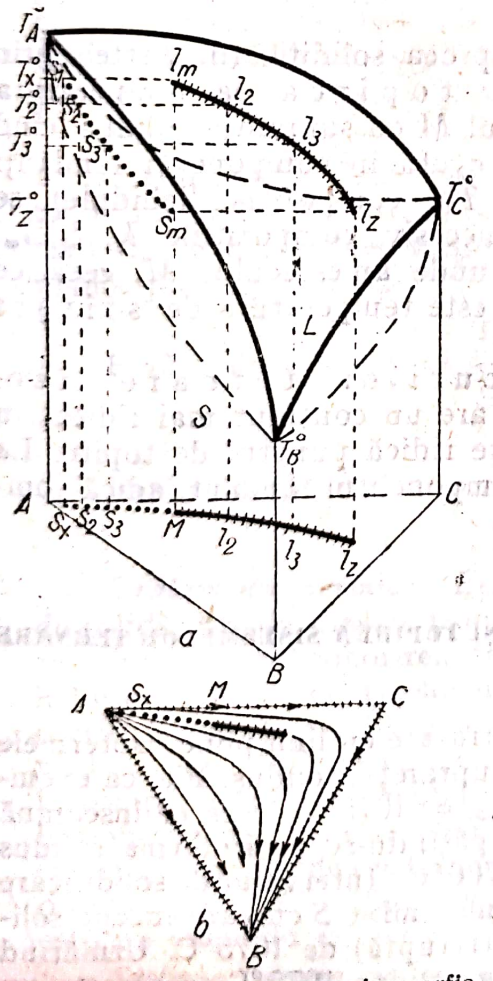


Fig. 4.69. Sistem ternar cu izomorfie continuă.

Dacă se analizează cristalele mixte care încep să se depună în momentul cînd începe solidificarea, se constată că dintr-un anumit amestec M a cărui topitură este l_m, se depun cristale mixte de compoziție S_x, mai bogate în A decît lichidul din care cristalizează. Tot așa lichidele l_2, l_3 etc. stau în echilibru cu cristale mixte S_2, S_3 etc. Unind toate punctele $S_x - S_2 - S_3$ etc., de compoziție a cristalelor mixte, se obține o suprafață solidus S, limitată de curbele solidus ale sistemelor binare.

Solidificarea amestecurilor ternare poate fi urmărită luînd un amestec M, care se aduce la topire. Cînd temperatura scade și atinge temperatura T_x° (care rezultă din intersecția perpendicularei în punctul M cu suprafața li-

quidus), începe să depună cristale mixte de compoziţia S_x, iar topitura de compoziţie l_m stă în echilibru cu cristalele mixte S_x. Cristalele mixte care se separă fiind mai bogate în A, fac ca topitura l_m să devină mai săracă în A. Scăzînd temperatura la T_2°, lichidul va avea compoziţia l_2. Cristalele de compoziţie S_x, iniţial formate, se modifică cedînd A; la temperatura T_2°, acestea vor avea compoziţia S_2, care stă în echilibru cu lichidul l_2. Scăzînd temperatura T_3°, lichidul va avea compoziţia l_3, iar cristalele mixte care sînt în echilibru cu acest lichid sînt de compoziţie S_3. Scăzînd temperatura T_z°, lichidul are compoziţia l_z şi cristalele mixte au compoziţia S_m. La această temperatură, cristalele mixte au compoziţia amestecului M, ceea ce înseamnă că toată masa s-a solidificat. Solidificarea amestecului M a început la temperaura T_x° şi s-a terminat la T_z°, deci are un interval de solidificare. Se subliniază că în timpul solidificării, prin coborîrea temperaturii, compoziţia lichidului se modifică după suprafaţa liquidus, iar compoziţia cristalelor mixte se modifică după suprafaţa solidus. La orice temperatură coexistă în echilibru un lichid şi un cristal mixt de anumite compoziţii, date de intersecţia conodei de temperatură cu suprafeţele liquidus şi solidus. Traseul de solidificare urmăreşte curbele de pantă ale suprafeţelor liquidus şi solidus. După legea fazelor, la fiecare temperatură fiind în echilibru două faze, una lichidă şi solidă, sistemul este variant şi nu apar puncte cvadruple invariante. Prin solidificare se obţine o masă omogenă alcătuită dintr-un singur fel de cristal mixt ternar, de compoziţia amestecului de la care s-a plecat, deşi la început s-au format cristale mixte de altă compoziţie.

Topirea amestecurilor ternare este reciproca solidificării. Astfel, prin ridicarea temperaturii, amestecul M începe topirea la temperatura T_z°, dată de intersecţia perpendicularei în punctul M cu suprafaţa solidus, cînd apare o primă fază lichidă de compoziţie l_z mai bogată în componenţi fondanţi B, C; prin ridicarea temperaturii la T_3°, T_2°, T_x°, compoziţia lichidului se îmbogăţeşte treptat în component A, avînd succesiv compoziţiile l_3, l_2, l_m. La temperatura T_x°, compoziţia lichidului corespunde amestecului M, ceea ce înseamnă că tot amestecul a intrat în topire; T_x° este temperatura de sfîrşit a topirii.

Regula solidificării amestecurilor ternare izomorfe. La solidificare, faza cristalină primară are un conţinut mai ridicat în componentul refractar, adică în componentul care ridică punctul de topire. La topire, faza lichidă primară este mai bogată în componentul fondant, adică componentul care coboară punctul de topire.

4.4.13. RELAŢII CANTITATIVE LA SOLIDIFICAREA ŞI TOPIREA SISTEMELOR TERNARE IZOMORFE

Pe diagrama sistemului ternar (fig. 4.70) sînt trasate cu linii pline izotermele suprafeţei liquidus şi cu linii punctate izotermele suprafeţei solidus. Fie, ca exemplu, un amestec M situat pe izoterma liquidus $T_M^\circ = 1075\,^\circ C$, ceea ce înseamnă că începe solidificarea la 1075 °C. Amestecul M, găsindu-se pe izoterma solidus de 700 °C, înseamnă că sfîrşeşte solidificarea la 700 °C. Intervalul de solidificare a acestui amestec este 1075—700 °C. Cristalul primar mixt S cu care începe solidificarea se găseşte pe izoterma solidus (curba întreruptă) de 1075 °C. Urmărind linia de pantă, la intersecţia acesteia cu izoterma solidus 1075 °C se găseşte un punct S care reprezintă cristalul mixt iniţial. Pe parcursul $S—M$, la intersecţiile

cu izotermele solidus se găsește compoziția cristalelor mixte la diversele temperaturi în decursul intervalului de solidificare. Avînd în vedere că solidificarea se termină la $T° = 700°C$, aceasta înseamnă că lichidul final L se găsește pe izoterma liquidus de 700°C și anume la intersecția liniei de pantă cu această izotermă în punctul L. Pentru simplificarea reprezentării și a calculelor, prin punctul M se duce tangenta la linia de pantă și se consideră că punctele S, M, L se găsesc pe o dreaptă. Compoziția fazei solide variază cu temperatura după traseul $S—M$, găsindu-se pentru fiecare temperatură la intersecția dreptei SM cu izotermele punctate; compoziția fazei lichide variază cu temperatura după traseul $M—L$, găsindu-se pentru fiecare temperatură la intersecția dreptei ML cu izotermele pline.

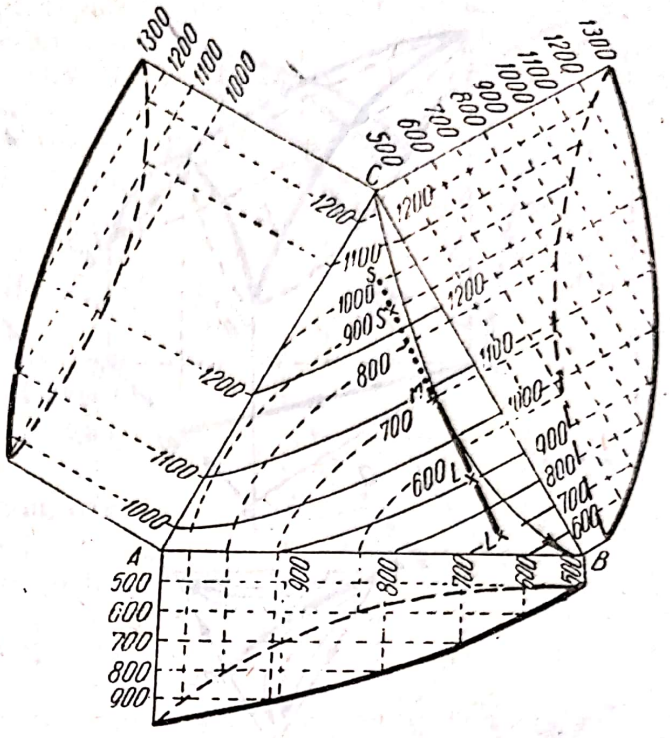


Fig. 4.70. Relații cantitative la solidificarea și topirea sistemelor ternare izomorfe.

Dacă, de exemplu, se cere să se calculeze proporția de fază solidă și lichidă a masei M la 900°C, se constată că la această temperatură stau în echilibru cristalele mixte S_1, la intersecția dreptei SM cu izoterma punctată 900°C, cu topitura L, la intersecția dreptei ML cu izoterma (linia continuă) 900°C. Aplicînd regula pîrghiei rezultă:

$$\text{Fază solidă } 900°C = \frac{\overline{ML}}{\overline{S_1L}}$$

$$\text{Fază lichidă } 900°C = \frac{\overline{S_1M}}{\overline{S_1L}} \text{ sau } \frac{\text{Fază solidă}}{\text{Fază lichidă}} = \frac{\overline{ML}}{\overline{S_1M}}$$

Tratamente termice. Echilibre întrerupte. Echilibrele termice în procesul de solidificare la masele izomorfe ternare oxidice este deosebit de dificil se realizat, întrucît cu coborîrea temperaturii trebuie să se modifice atît compoziția lichidului cît și a cristalelor mixte. Datorită viscozității mari a topiturilor oxidice, o cristalizare de echilibru se obține greu. Adesea, se întîlnește la silicați o cristalizare fracționată zonară; cristalele mixte primare, mai bogate în componentul greu fuzibil sînt înconjurate de zone de cristale mixte mai bogate în componenții ușor fuzibili. În acest caz, în loc să se obțină o masă omogenă cu un singur fel de cristale mixte, se obțin mase eterogene cu cristale mixte de diferite compoziții. Solidificarea diferențială selectivă a magmelor din natură este un exemplu de acest fel.

Sisteme ternare cu izomorfie continuă cu maxime și minime. În afara tipului descris mai sus, se întîlnesc cazuri cînd suprafețele liquidus și solidus prezintă

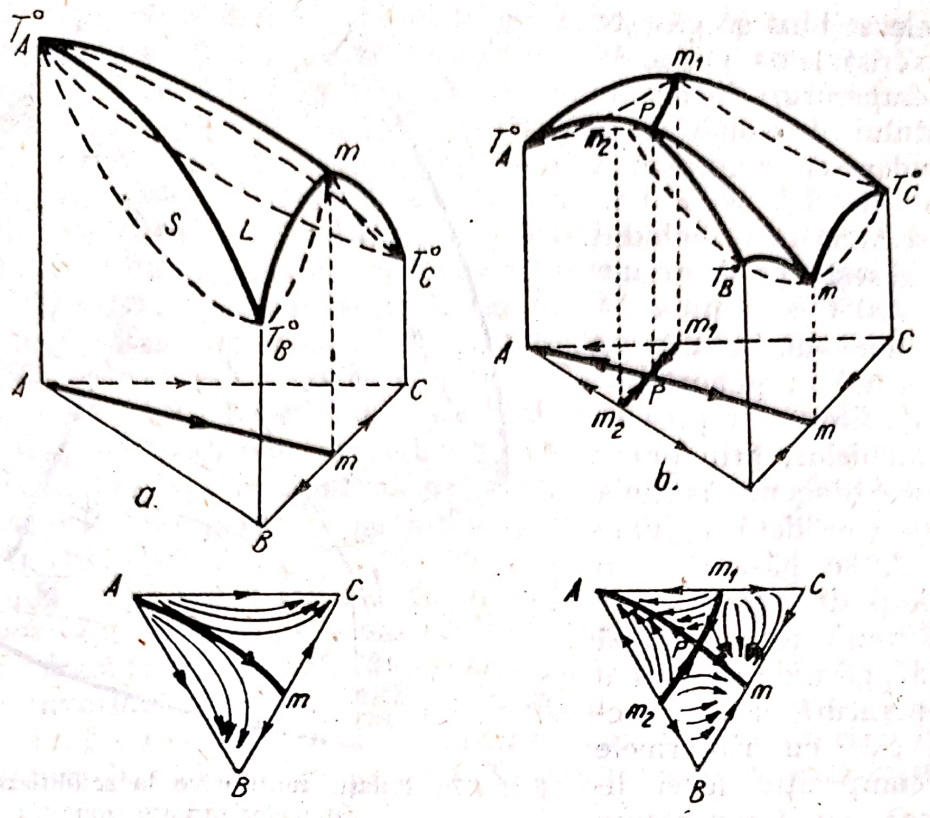


Fig. 4.71. Sisteme ternare cu izomorfie continuă cu maxime şi minime.

maxime şi minime. În cazul din fig. 4.71, *a*, suprafaţa liquidus prezintă o convexitate de-a lungul liniei $T_A\ m$; suprafeţele liquidus şi solidus se ating atît în punctele T_A, T_B, T_C cît şi în m. Amestecul m nu are interval de solidificare şi se comportă ca un amestec eutectic. Liniile de pantă se dirijează în două fascicule care pleacă din A şi coboară către vîrfurile C şi B. Izotermele liquidus şi solidus prezintă inflexiune în dreptul curbei Am. Regulile de solidificare şi topire, arătate la cazul precedent, sînt şi aici valabile dacă se ţine seama de configuraţia izotermelor şi liniilor de pantă.

În cazul din fig. 4.71, b, sistemele binare $A-B$ şi $A-C$ au curbe liquidus cu maxim, iar sistemul $B-C$ curbă liquidus cu minim. Suprafaţa liquidus prezintă o denivelare în „şea" de-a lungul curbei $T_A\ m$, cu două maxime în m_1 şi m_2 şi un minim în m. Întrucît, suprafeţele liquidus şi solidus se ating de-a lungul curbelor m_1m_2 şi $T_A\,m$, atunci amestecurile situate pe aceste drepte nu au intervale de solidificare. Liniile de pantă se dirijează în patru fascicule, plecînd din maximele m_1 şi m_2 şi coborînd în A şi m. Regulile de solidificare şi topire rămîn valabile, cu condiţia ca la construcţia traseului de solidificare să se ţină seama de configuraţia izotermelor şi liniilor de pantă.

4.4.14. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE CONTINUĂ ÎNTR-UN SISTEM BINAR ŞI PARŢIALĂ ÎN DOUĂ SISTEME BINARE, CU EUTECTIC

Sistemul ternar $A-B-C$ (fig. 4.72) prezintă izomorfie totală în cadrul sistemelor binare $A-B$ şi $B-C$. Suprafaţa liquidus (fig. 4.72, a) prezintă două suprafeţe $T_AT_Ce_1e_2$ şi $T_Be_1e_2$, care se întretaie după curba limită e_1e_2. Supra-

fața solidus (curbe întrerupte) prezintă două suprafețe $T_A T_C S_1 S_2$ și $T_B S_1' S_2'$ unite prin planul $S_1 S_2 S_1' S_2'$. Una din suprafețele solidus coboară de pe muchia $T_A T_C$, pînă la curba limită de cristale mixte ternare $S_1 S_2$, iar cealaltă $S_1' S_2'$. Curbele limită de cristale mixte $S_1 S_2$, $S_1' S_2'$ și curba limită $e_1 e_2$ formează o triadă (fig. 4.72, b). Pe proiecția în plan, triada desparte două suprafețe: ACS_1S_2 a cristalelor mixte SS și suprafața $BS_1'S_2'$ a cristalelor mixte SS'.

Solidificarea și topirea. În ceea ce privește mecanismul de solidificare, amestecurile ternare din acest sistem se grupează în două tipuri;

• Amestecuri în limitele de izomorfie care, după compoziția lor, se plasează pe diagramă în suprafețele limită de cristale mixte (haşurate) ACS_1S_2 și $BS_1'S_2'$. Pentru urmărirea procesului de solidificare se va lua ca exemplu amestecul M_1. Solidificarea începe la temperatura T_x°, cînd din lichidul l_m vor cristaliza cristale mixte ternare S_x. Prin coborîrea temperaturii, compoziția lichidului se modifică după traseul $l_m - l_x$ pe suprafața liquidus, iar cea a cristalelor mixte se modifică după traseul $S_x - S_m$ pe suprafața solidus. La temperatura T_z°, cristalele mixte au compoziția amestecului M_1 și solidificarea se termină; intervalul de solidificare este deci $T_x^\circ - T_z^\circ$. După solidificare, masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte ternare de tipul SS. Mecanismul de solidificare nu are nimic deosebit față de cel analizat la sistemul ternar cu izomorfie continuă.

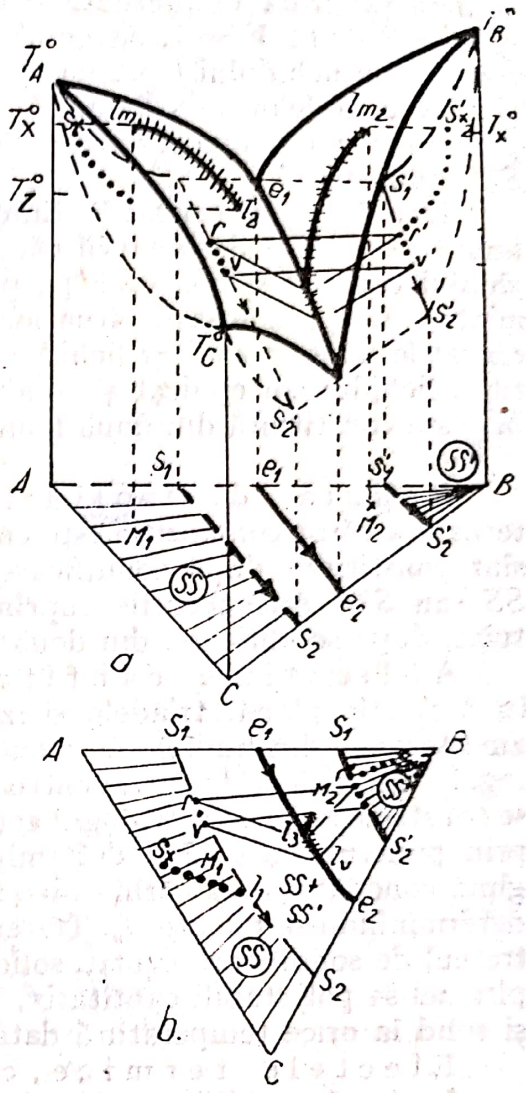


Fig. 4.72. Sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și parțială în două sisteme binare, cu eutectic.

Amestecuri în afara limitelor de izomorfie sînt acelea care, după compoziția lor, se plasează pe diagramă în zona $S_1S_2S_1'S_2'$. Se ia ca exemplu amestecul M_2. Solidificarea are loc în două etape.

Perioada 1-a de cristalizare primară de la T_x° la T_r°; la temperatura T_x° începe cristalizarea prin depunerea cristalelor mixte S_{x_2}' din lichidul l_{m_2}. Prin coborîrea temperaturii, compoziția lichidului se modifică după traseul liniei de pantă $l_{m_2} - l_r$ pe suprafața liquidus, l_r găsindu-se la intersecția liniei de pantă cu curba limită e_1e_2. În această perioadă, compoziția cristalelor mixte s-a modificat de la S_{x_2}' la r', de pe curba limită de cristale mixte $S_1'S_2'$, cristalul r' este un cristal mixt limită.

Perioada a 2-a de cristalizare secundară, de la T_r° la T_v°: la temperatura T_r° mai apar din lichidul de pe curba limită l_r și cristale mixte limită r alături de cristalele mixte limită r'. Planul conodal de temperatură intersectează triada în punctele r, l_r, r', formînd un triunghi conodal, ceea ce înseamnă că izoterma de pe suprafața liquidus a topiturii corespunde cu izoterma de pe suprafața solidus a cristalelor mixte limită. Sistemul este în echilibru în

această perioadă în prezența a trei faze: cristalele r' + cristalele r + liq; 3 + + $V = 3 + 1$; $V = 1$, sistemul este univariant. Temperatura coborînd la T_v°, compoziția lichidului l_r se modifică pe traseul curbei limită e_1e_2 pînă la l_v; compoziția cristalelor mixte limită r se modifică după traseul curbei limită S_1S_2 pînă în v, iar compoziția cristalelor r', se modifică după traseul curbei limită $S_1'S_2'$ pînă în v'.

Lichidul l_v și cristalele limită v și v' se găsesc pe triunghiul conodal de temperatură T_v°. Se observă că, la această temperatură, ipotenuza triunghiului conodal se plasează pe punctele masei M_2 și pe ale celor două cristale mixte v și v'; în această situație, după regula pîrghiei, masa M_2 se împarte între cristalele mixte v și v', iar lichidul l_v este zero. Cu alte cuvinte, la această temperatură, lichidul s-a epuizat și solidificarea este terminată. După solidificare, masa M_2 este constituită din două feluri de cristale mixte ternare limită de tipul SS+ +SS'.

Regula de solidificare și paragenează. Amestecurile ternare a căror compoziție este cuprinsă în limitele de izomorfie (zonele haşurate) sînt constituite după solidificare dintr-un singur tip de cristale ternare mixte SS sau SS'. Amestecurile cuprinse în afara limitelor de izomorfie sînt constituite, după solidificare, din două tipuri de cristale mixte ternare limită SS+SS'.

Aplicațiile cantitative se fac trasînd pe diagramele ternare în proiecție plană, triadele și izotermele suprafeței liquidus și solidus. Pentru amestecurile din limitele de izomorfie se construiește traseul de solidificare după regula descrisă anterior. Pentru amestecurile din afara limitelor de izomorfie se construiește primul triunghi conodal, a cărui catetă r'—l_r (fig. 4.72 b) trece prin punctul masei M_2, determinîndu-se punctul r. Se construiește apoi triunghiul conodal final a cărui ipotenuză v—v' trece prin punctul masei M_2, determinîndu-se punctul l_v. Traseul de solidificare pentru lichid este M_2—l_r—l_v; traseul de solidificare pentru solid este S_x — r'—v' și r—v. Prin aplicarea regulei pîrghiei se pot stabili cantitativ, pe diagramele cu izoterme, proporțiile de lichid și solid la orice temperatură dată.

Efectele termice, care apar la analiza termică, oglindesc succesiunea fazelor de solidificare și topire. Nu apar paliere, întrucît solidificarea nu trece prin puncte cvadruple staționare.

4.4.15. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE CONTINUĂ ÎNTR-UN SISTEM BINAR ȘI PARȚIALĂ, ÎN DOUĂ SISTEME BINARE, CU RESORBȚIE

Sistemul ternar A—B—C (fig. 4.73 a) prezintă izomorfie completă în cazul sistemului binar A—C și izomorfie parțială cu resorbție în sistemele binare A—B și B—C. Suprafața liquidus prezintă o suprafață curbă descendentă de la vîrful B către muchia T_A° T_C° cu o inflexiune de-a lungul curbei limită peritectice g_1g_2. Suprafața solidus prezintă două suprafețe $T_B^\circ S_1'S_2'$ și $T_A^\circ T_C^\circ S_1S_2$ unite prin planul $S_1S_2S_1'S_2'$. Curbele limită ale cristalelor mixte pe suprafața solidus sînt reprezentate prin liniile S_1S_2 și $S_1'S_2'$. În proiecție (fig. 4.73, b, c), curbele limită ale cristalelor mixte S_1S_2 și $S_1'S_2'$ și curba limită peritectică g_1g_2 alcătuiesc o triadă; spre deosebire de cazul precedent, curba g_1g_2 (liquidus) nu este cuprinsă între curbele S_1S_2 și $S_1'S_2'$ (solidus), ci este situată exterior acestora. În plan, sînt delimitate două zone (haşurate) de cristale mixte ternare; zona ACS_1S_2 cuprinde cristalele mixte de tipul SS, iar zona $BS_1'S_2'$ cuprinde cristalele mixte de tipul SS'.

Scanned with OKEN Scanner

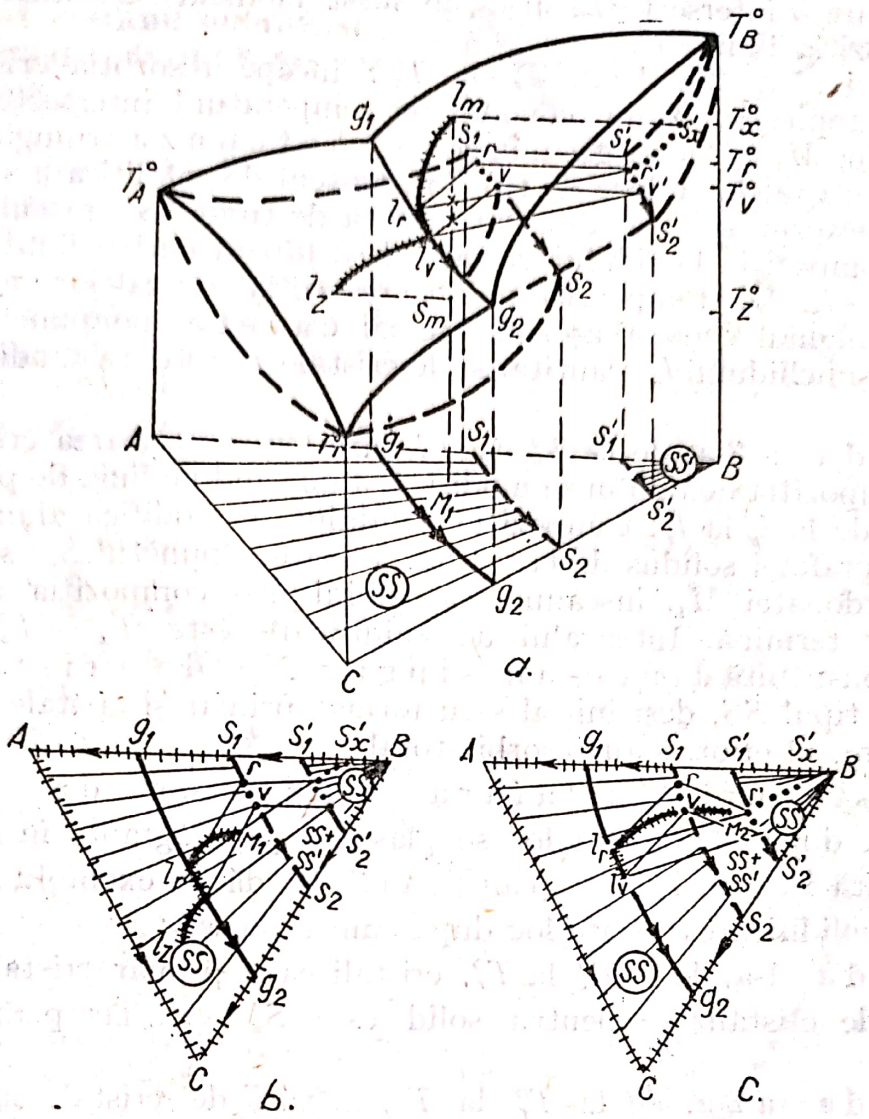


Fig. 4,73. Sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar și parțială în două sisteme binare, cu resorbție.

Solidificarea și topirea amestecurilor ternare din acest sistem se pot grupa în două tipuri:

• Amestecuri în limitele de izomorfie, care, după compoziția lor, se plasează pe diagramă în zonele ACg_1g_2 și $BS'_1S'_2$. Procesul de solidificare are loc ca și la cazurile discutate anterior și anume: la temperatura T°_x, determinată de intersecția perpendicularei în punctul masei cu suprafața liquidus, din topitura l_m începe solidificarea, cu cristale mixte ternare S_x mai bogate în componentul refrectar B. Solidificarea se termină la o temperatură T°_z, determinată de intersecția perpendicularei în punctul masei cu suprafața solidus. Solidificarea se face fără resorbție, masa solidificată fiind constituită dintr-un singur fel de cristale mixte ternare.

• Amestecurile situate în zona $g_1g_2S_1S_2$ se solidifică cu resorbția totală. Astfel, amestecul M_1 are următorul proces de solidificare (fig. 4.73, a, și b):

Perioada 1-a, de la T°_x la T°_r, cristalizarea începe cu un cristal mixt S'_x (de tipul SS'). Compoziția lichidului inițial l_m se modifică după traseul care urmează linia de pantă a suprafeței liquidus de la l_m către curba limită peritec-

tică g_1g_2, pe care o intersectează în l_r; în acest moment, cristalele mixte de tip SS' au compoziția limită r'.

Perioada a 2-a de la T_r° la T_v°: începe resorbția cristalelor mixte limită SS' în topitură. Planul conodal de temperatură intersectează triada în r, l_r, r', punctul M_1 al masei găsindu-se pe ipotenuza triunghiului conodal. Prin resorbția cristalelor mixte de tip SS', traseul de solidificare a acestora parcurge $r'—v'$; se formează cristale mixte limită de tipul SS, traseul acestora parcurge $r—v$; compoziția lichidului variază de-a lungul curbei limită de resorbție pe traseul $l_r — l_v$. La temperatura T_v°, resorbția cristalelor mixte SS' este completă: triunghiul conodal așezîndu-se cu cateta pe punctele masei M_1 a cristalului v și lichidului l_v, cantitatea de cristale v' este nulă, adică s-a resorbit complet.

Perioada a 3-a, de la T_v° la T_z°, are loc solidificarea cristalelor mixte de tip SS. Compoziția lichidului se modifică, alunecînd pe linia de pantă a suprafeței liquidus de la l_v la l_z; compoziția solidului se modifică alunecînd pe linia de pantă a suprafeței solidus de la $v—S_m$. Deoarece punctul S_m se află pe perpendiculara ordonatei M_1, înseamnă că solidul are compoziția amestecului și solidificarea se termină. Intervalul de solidificare este $T_z — T_z^\circ$. Se observă că masa este constituită dintr-un singur fel de cristale mixte ternare de tipul SS, deși inițial s-au format primar și cristale mixte ternare de tip SS' care, ulterior, s-au resorbit total.

• Amestecuri în afara limitelor de izomorfie sînt acelea care după compoziția lor se plasează pe diagramă în zona $S_1S_2S_1'S_2'$. Acestea prezintă resorbție parțială. Se dă ca exemplu amestecul M_2 (fig. 4.73, c), solidificarea sa are loc după cum urmează:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, cristalizează primar cristale S_x' de tipul SS'; traseul de cristalizare pentru solid este $S_x' — r'$, iar pentru lichid este $M_2—l_r$.

Perioada a 2-a, de la T_r° la T_v°, alături de cristale mixte limită r' se formează și cristale mixte limită r. Triunghiul conodal de temperatură intersectează triada în r, l_r, r'. Prin coborîrea temperaturii la T_v°, compoziția lichidului se modifică pe traseul curbei limită peritectice de la l_r la l_v; compoziția cristalelor mixte limită de tip SS se modifică de la r la v, iar a celor de tip SS' de la r' la v', resorbindu-se parțial în topitură. La temperatura T_v°, cateta triunghiului conodal se plasează pe punctele masei M_2, cristalului mixt limită v și cristalului limită v'. Masa M_2 se împarte între aceste două cristale mixte limită $v+v'$ după regula pîrghiei, iar cantitatea de lichid este nulă. La această temperatură T_v°, masa este complet solidificată și este constituită din două felui de cristale mixte ternare de tip $SS + SS'$.

Regula de solidificare. Amestecurile ternare a căror compoziție este cuprinsă în limitele de izomorfie ternară (zonele hașurate) sînt alcătuite după solidificare dintr-un singur fel de cristale mixte ternare fie de tip SS, fie de tip SS'. Unele amestecuri prezintă fenomenul de resorbție totală. Amestecurile cuprinse în afara limitelor de izomorfie sînt constituite după solidificare din două tipuri de cristale mixte ternare limită $SS+SS'$.

Scanned with OKEN Scanner

4.4.16. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE CONTINUĂ, ÎN DOUĂ SISTEME BINARE ŞI PARŢIALĂ, ÎNTR-UN SISTEM BINAR

Sistemul ternar $A-B-C$ (fig. 4.74, a) prezintă izomorfie completă în cadrul sistemului binar $A-C$ şi $B-C$ şi izomorfie parţială cu eutectic în cadrul sistemului binar $A-B$. Suprafaţa liquidus prezintă două suprafeţe care se întretaie după curba limită en. Suprafaţa solidus prezintă două suprafeţe curbe care coboară din vîrfurile T°_A şi T°_B şi se unesc pe curba limită de izomorfie SnS'. În proiecţie (fig. 4.74, b) apar triadele Sn, en, $S'n$, care converg în punctul n, precum şi zona haşurată limită de izomorfie ternară.

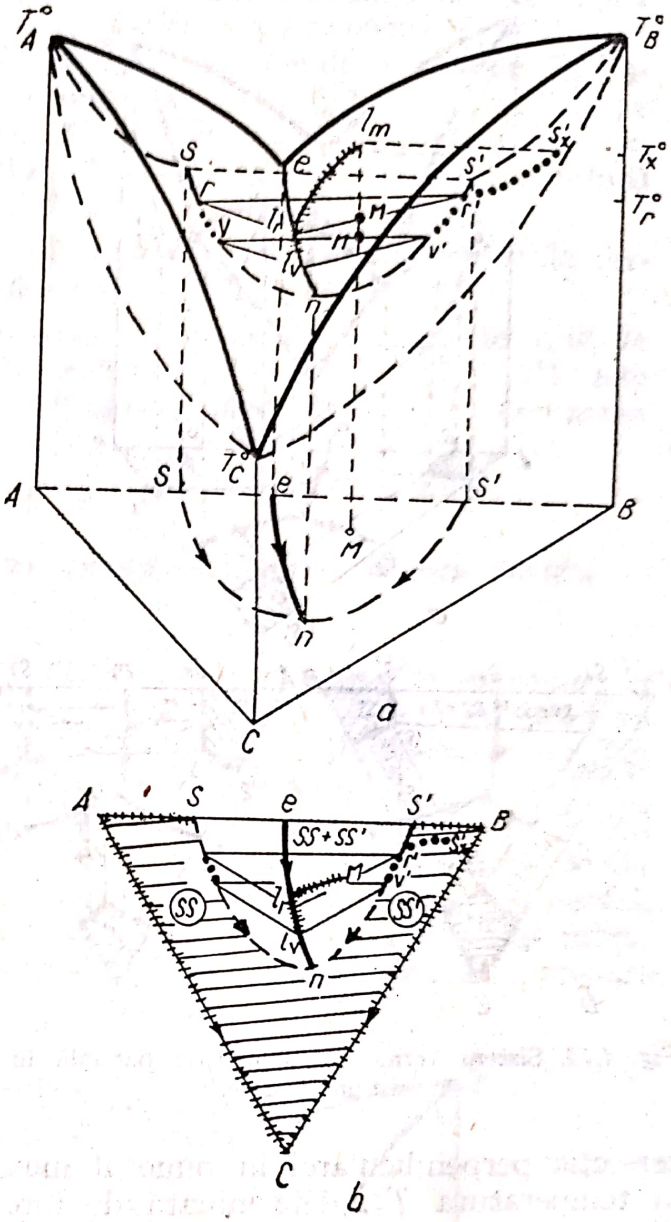


Fig. 4.74. Sistem ternar cu izomorfie continuă în două sisteme binare şi parţială într-un sistem binar.

Solidificarea şi topirea.

● Amestecurile situate în limitele de izomorfie (zona haşurată) sînt alcătuite după solidificare dintr-un singur fel de cristale mixte ternare. Procesul de solidificare poate fi urmărit pe epură şi nu prezintă nimic deosebit faţă de cele tratate în cazurile precedente.

● Amestecurile ternare cuprinse în afara limitelor de izomorfie sînt constituite după solidificare din două tipuri de cristale mixte ternare $SS+SS'$. Astfel, amestecul M solidifică primar, de la T°_x la T°_r, cristale mixte S'_x (de tipul SS') din lichid l_m; la temperatura T°_r, lichidul se situează pe curba limită en şi cristalele mixte sînt la limita de izomorfie în r'. De la T°_r la T°_v solidifică concomitent două feluri de cristale mixte limită $r+r'+liq$; la T_r, triunghiul conodal are punctul masei M pe catetă, iar la temperatura T°_v, pe ipotenuză. Compoziţia cristalelor mixte s-a modificat de la r la v şi r' la v', iar compoziţia lichidului a variat de la l_r la l_v. La temperatura T°_v, solidificarea se termină.

4.4.17. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE PARŢIALĂ ÎN TREI SISTEME BINARE

Sistemul ternar $A-B-C$ (fig. 4.75) prezintă izomorfie parţială în cadrul celor trei sisteme binare componente. Suprafaţa liquidus prezintă trei suprafeţe plecînd din vîrfurile T°_A, T°_B, T°_C şi, intersectîndu-se două cîte două, după

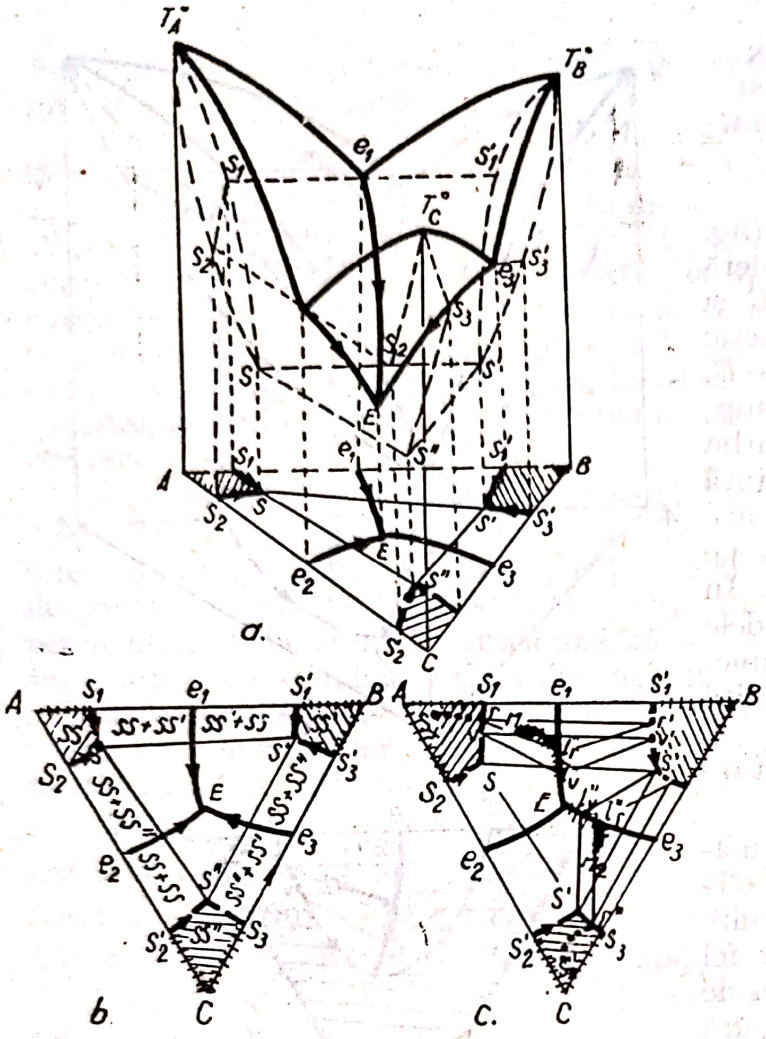


Fig. 4.75. Sistem ternar cu izomorfie parțială în trei sisteme binare.

curbele limită e_1E, e_2E, e_3E; sistemul are un eutectic ternar E. Suprafața solidus este alcătuită din trei suprafețe: $T_A^\circ S_1 S S_2$, $T_B^\circ S_1' S' S_3'$, $T_C^\circ S_2' S'' S_3$, separate prin planul $SS'S''$. În proiecție, apar trei grupe de triade, $S_1S - e_1E - S_1'S'$; $S_2S - e_2E - S_2'S''$; $S_3S'' - e_3E - S_3'S'$, care determină trei limite de izomorfie ternară în zonele haşurate; cristale mixte ternare de tip SS în zona AS_1SS_2, de tip SS' în zona $BS_1'S_3S'$; de tip SS'' în zona $CS_2'S''S_3$ Cristalul ternar limită S este format din cristale de A cu adiție maximă de B și C; cristalul ternar limită S' este format din cristale de B, cu adiție izomorfă maximă de A și C; cristalul ternar limită S'' reprezintă maximul de adiție izomorfă de A și B în cristale C.

Solidificarea și topirea. Se întîlnesc următoarele trei cazuri:

● Amestecuri situate în zonele de izomorfie ternară (haşurate) încep solidificarea la temperatura T_x°, determinată de intersecția perpendicularei în punctul masei cu suprafața liquidus și se termină la temperatura T_x°, determinată de intersecția suprafeței solidus cu perpendiculara în punctul masei. După solidificare, masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristal mixt ternar.

● Amestecurile situate în afara limitelor de izomorfie ternară, în zonele $SS_1S_1'S'$, $SS_2S_2'S''$, $S'S_3'S_3S''$, sînt constituite după solidificare din două tipuri de cristale mixte limită. Se ia ca exemplu masa M_1 (fig. 4.75, c). Solidificarea se face în două etape:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r° cristalizează primar cristalele tip SS între S_x și r; compoziția lichidului se modifică de la M_1 la l_r. Perioada a 2-a, de la T_r° la T_v°, cristalizează simultan $SS + SS'$ pe traseele $r - v$ și $r' - v'$; compoziția lichidului se modifică pe traseul $l_r - l_v$. La T_r°, triunghiul conodal rl_vr' are punctul masei M_1 pe catetă; la T_v°, triunghiul conodal vl_vv' stă cu ipotenuza pe punctul masei M_1, ceea ce indică sfîrșitul solidificării.

După solidificare apar în masa M_1 două feluri de cristale mixte SS și SS'.

Amestecurile situate în afara limitelor de izomorfie în triunghiul $SS'S''$ sînt constituite după solidificare din trei tipuri de cristale mixte limită $S + S' + S''$; solidificarea lor se termină la temperatura eutecticului ternar E. Se ia ca exemplu masa M_2 (fig. 4.75, c). Solidificarea se face în patru etape.

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, cristalizează primar cristale mixte de tipul SS'' de la S_x'' la r''; compoziţia lichidului se modifică pe traseul $M_2 - l_2''$.

Perioada a 2-a, de la T_r° la T_v°, cristalizează simultan cristale $SS'' + SS'$ pe traseele $r' - S'$ şi $r'' - S''$; compoziţia lichidului se modifică pe traseul $l_r'' - l_v''$. La temperatura T_s°, se depun cristalele mixte ternare cu compoziţia limită S' şi S'', fără ca lichidul să se fi epuizat, întrucît triunghiul conodal nu se găseşte cu ipotenuza pe punctul masei M_2.

Perioada a 3-a, de la T_s° la T_E°, cristalizează simultan cristale ternare limită $S' + S''$, lichidul variind de la l_v'' la E.

Perioada a 4-a, la T_E°, cristalizează eutectic trei feluri de cristale mixte limită, $S + S' + S''$, din lichidul eutectic E. Temperatura T_E° este un punct cvadruplu invariant ($V = 0$), rămînînd staţionară pînă la epuizarea lichidului.

4.4.18. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE CONTINUĂ ÎNTR-UN SINGUR SISTEM BINAR

Sistemul ternar $A - B - C$ (fig. 4.76, a) prezintă izomorfie continuă în cadrul sistemului binar $A - B$. Sistemele binare $A - C$ şi $B - C$ nu prezintă izomorfie. În acest caz, nu există cristale mixte ternare. Echilibrele termice se stabilesc între cristalele mixte binare SS şi componentul C.

Suprafaţa liquidus prezintă două suprafeţe: una care pleacă din vîrful T_C° şi alta care pleacă de pe muchia $T_A^\circ T_B^\circ$. Acestea se întretaie după curba limită e_1e_2; sistemul nu are un eutectic ternar. Suprafaţa solidus nu există, nefiind cristale mixte ternare; apare însă o curbă solidus a cristalelor mixte binare, a cărei proiecţie se găseşte pe latura AB a triunghiului. În proiecţie (fig. 4.75, b) s-au trasat izotermele liquidus, precum şi liniile de pantă (punctat) a celor două suprafeţe liquidus. Curba limită e_1e_2 împarte sistemul în două compartimente de cristalizare primară C şi SS.

În ceea ce priveşte mecanismul solidificării, amestecurile ternare din acest sistem se grupează în două tipuri:

● Amestecuri în compartimentul de cristalizare primară a cristalelor mixte SS. Se ia ca exemplu amestecul M_1 (fig. 4.76, c). Solidificarea acestuia se face în două perioade:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, solidificarea începe la temperatura T_x°, cristalizînd din topitură cristal mixt binar S_x. Locul cristalului mixt S_x este

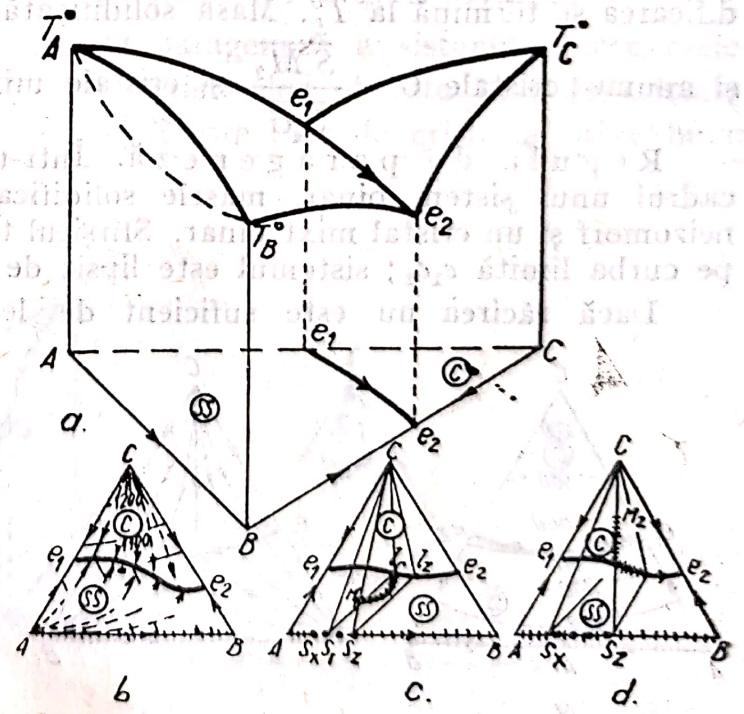


Fig. 4.76. Sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar.

pe dreapta AB şi se obţine ducînd tangenta la linia de pantă prin punctul masei M_1. Lichidul sărăceşte progresiv în AB şi compoziţia se modifică de la M_1 la l_r, pe linia de pantă; la temperatura T_r°, cristalele mixte au compoziţia S_r.

Perioada a 2-a, de la T_r° la T_z°, cristalizează simultan $SS + C +$ liq. Cînd compoziţia lichidului se găseşte pe curba limită e_1e_2 începe să cristalizeze pe lîngă cristale mixte SS şi cristale de component C. Lichidul sărăceşte în A, B şi C şi se modifică după traseul curbei limită e_1e_2, iar compoziţia cristalelor mixte se modifică concomitent de la S_r la S_z. La temperatura T_z°, ipotenuza triunghiului conodal trece prin punctul masei M_1; masa M_1 împărţindu-se după regula pîrghiei între cristalele C şi S_z, cantitatea de lichid este nulă. La temperatura de T_z°, solidificarea este terminată. Masa T_z° solidificată este alcătuită din două feluri de cristale şi anume:

$$\text{cristale } C = \frac{\overline{S_zM_1}}{\overline{S_zC}} \text{ şi cristale mixte } S_z = \frac{\overline{CM_1}}{\overline{C_zS}}$$

• Amestecurile aflate în compartimentul de cristalizare primară a compusului C (fig. 4.76, d) solidifică după cum urmează:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, cristalizează primar $C + liq$. Lichidu sărăceşte în C şi compoziţia se modifică pe linia de pantă CM_2 pe traseul M_2l_r.

Perioada a 2-a, de la T_r° la T_z°, cristalizează simultan $C + SS + liq$; compoziţia cristalului mixt la T_r° este S_r. Lichidul care a sărăcit în C, A, B îşi modifică compoziţia pe traseul curbei limită de la l_r la l_z, iar compoziţia cristalelor mixte se modifică concomitent de la S_r la S_z. La temperatura T_z°, ipotenuza triunghiului conodal trece prin M_2 şi lichidul se epuizează. Solidificarea se termină la T_z°. Masa solidificată este alcătuită din doi constituenţi şi anume: cristale $C = \frac{\overline{S_zM_2}}{\overline{S_zC}}$ şi cristale mixte $S_z = \frac{\overline{CM_2}}{\overline{S_zC}}$.

Regula de paragenează. Într-un sistem ternar cu izomorfie, în cadrul unui sistem binar, masele solidificate sînt alcătuite din componentul neizomorf şi un cristal mixt binar. Sfîrşitul topirii se face într-o topitură aflată pe curba limită e_1e_2; sistemul este lipsit de eutectic ternar (punct cvadrupul).

Dacă răcirea nu este suficient de lentă, cristalele mixte primare S_x, mai bogate în A, nu se mai modifică, iar cristalele mixte depuse la solidificare au compoziţie variabilă (cristalizare zonară). Deoarece cristalele mixte sînt mai bogate în A şi mai sărace în B, lichidul final l_z va fi mai bogat în B; punctul l_z se deplasează pe curba limită e_1e_2 şi temperatura finală de solidificare este mai coborîtă.

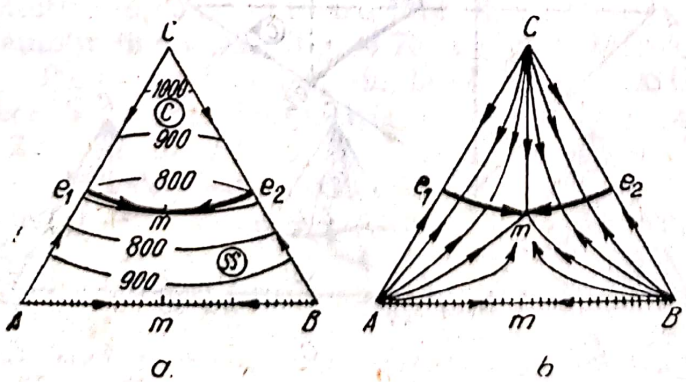


Fig. 4.77. Sistem ternar cu izomorfie într-un sistem binar, cu curbă limită cu minim.

Un caz particular se întîlneşte (fig. 4.77) cînd sistemul binar izo-

morf $A - B$ are o curbă liquidus cu minim m. În acest caz, curba limită e_1e_2 are implicit un punct de minim m, iar izotermele şi liniile de pantă sînt reprezentate schematic (fig. 4.77, a respectiv 4.77, b). La interpretarea diagramelor trebuie să se ţină seamă de sensul liniilor de pantă.

4.4.19. SISTEME TERNARE CU IZOMORFIE PARŢIALĂ ÎNTR-UN SINGUR SISTEM BINAR

Sistemul ternar $A - B - C$ (fig. 4.78, a) prezintă izomorfie parţială în cadrul sistemului binar $A - B$. În acest caz, nu există cristale mixte ternare, ci apar cristale mixte binare în seria $A - S$ şi $B - S$; cristalele S şi S' sînt cristale mixte limită. Suprafaţa liquidus prezintă trei vîrfuri şi un eutectic ternar E.

Solidificarea şi topirea se fac ca şi în cazul precedent.

După solidificare, amestecurile ternare cuprinse în zonele ACS şi BCS' (fig. 4.78, b) sînt alcătuite din $C + SS$, respectiv $C + SS'$; amestecurile din zona SCS' sînt constituite din component C şi cristale mixte binare limită $S + S'$. Cristalizarea masei M începe la T°_x prin cristalizare primară de component $C + liq$; traseul curbei lichidului este $M - r$; la T°_r, cristalizează simultan $C + S_x + liq$; la T°_v, cristalele mixte S_x s-au modificat şi au compoziţia cristalelor limită S, continuînd pînă la T°_E cristalizarea simultană de $C + S + liq$. La temperatura T°_E are loc cristalizarea eutectică de $C + S + S' + liq$, această temperatură fiind un punct cvadruplu invariant.

Pentru aceste amestecuri, regula de parageneză a sistemului ternar elementar se modifică în sensul, că, locul cristalelor A este luat de cristalul mixt binar limită S, iar cel al cristalului B este luat de cristalul mixt binar limită S'.

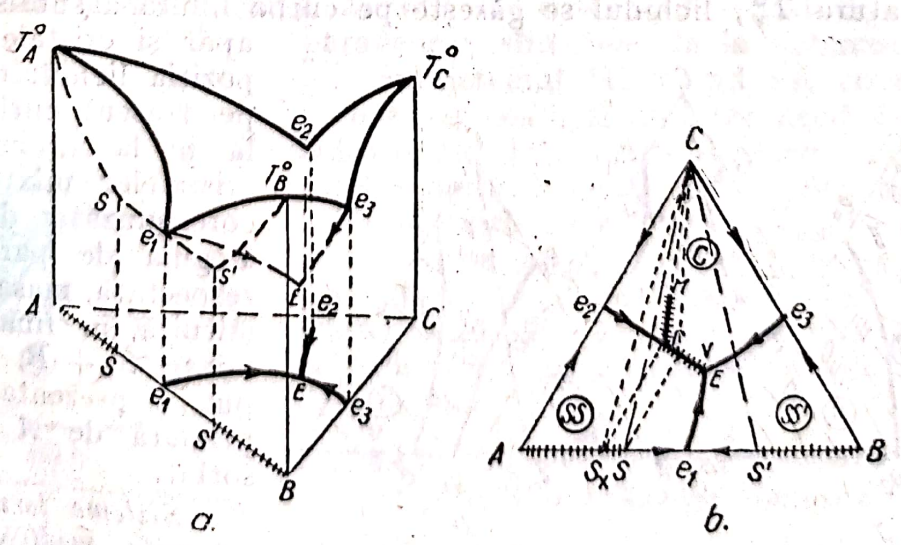


Fig. 4.78. Sistem ternar cu izomorfie parţială într-un sistem binar.

În afara sistemelor ternare elementare cu serii izomorfe studiate anterior, la sistemele oxidice se întîlnesc sisteme cu unul sau mai multe serii binare sau ternare, cuprinzînd una sau mai multe serii izomorfe. În cele ce urmează, din totalitatea cazurilor posibile, vor fi analizate cîteva cazuri mai frecvente.

Sisteme ternare cu compuşi congruenţi şi incongruenţi şi serii izomorfe. Sistemul ternar $A - B - C$ (fig. 4.79) are un compus binar A_mB_n. Se admite că, există o serie izomorfă continuă în cadrul sistemului binar $A_mB_n - C$ ale cărei cristale mixte s-au notat în cele ce urmează cu SS.

Sistemul ternar se împarte în două subsisteme ternare, I şi II. Fiecare din subsisteme reprezintă cîte un sistem ternar elementar cu izomorfie completă în cadrul unui sistem binar. În cazul cînd componentul A_mB_n este congruent (fig. 4.79, a), fiecare din subsistemele ternare are cîte o curbă limită e_1e_3 şi e_2e_4; în cazul cînd A_mB_n este incongruent (fig. 4.79, b) subsistemul II are o curbă limită e_2e_4 şi o curbă limită peritectică g_1e_3, fenomenul de resorbţie avînd loc pe traseul g_1u.

Regulile de solidificare şi parageneză, studiate la sistemul elementar, se aplică pentru fiecare din subsisteme în parte. O masă situată într-un anumit subsistem ternar este constituită, după solidificare, din cristale mixte SS şi componentul neizomorf de la vîrful triunghiului respectiv. Solidificarea se termină pe curba limită a subsistemului respectiv.

Subsistemul ternar cu compus incongruent prezintă un interes mai deosebit: masele din zona $A_mB_n - g_1 - u$ au resorbţie totală a componentului A care s-a format primar. Ca exemplu, se urmăreşte masa M (fig. 4.79, c) din subsistemul II; ea începe solidificarea la temperatura T_x° prin cristalizarea componentului $A + liq$, compoziţia lichidului modificîndu-se pe traseul $M - r$. La temperatura T_r° începe resorbţia $A + liq\ r \rightleftharpoons SS$; prin resorbţie apar cristale mixte S_x, iar compoziţia lichidului se modifică pe curba de resorbţie de la r la v; la T_v°, resorbţia este terminată, cristalele mixte avînd compoziţia S_v.

De la T_v° la T_w°, cristalizează cristale mixte a căror compoziţie se modifică de la S_v la S_w, totodată se modifică şi compoziţia lichidului pe traseul $v - w$. La temperatura T_w°, lichidul se găseşte pe curba limită a subsistemului, cînd apar şi cristale de B, compoziţia lichidului se modifică pe traseul curbei limită de la w la z, iar compoziţia cristalelor mixte se modifică corespunzător de la S_w la S_z. Regula de parageneză este respectată, masa M fiind constituită, în final, din cristale mixte $S_z + B$, deşi la început a prezentat cristalizare primară de A care s-a resorbit.

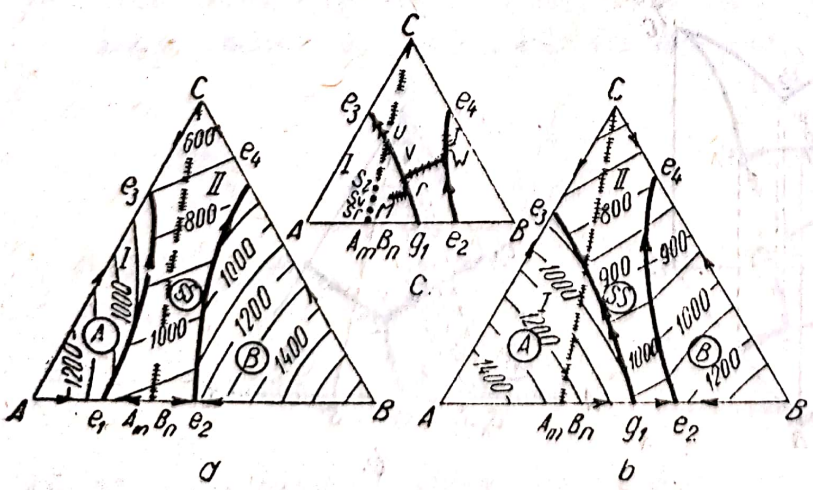


Fig. 4.79. Sistem ternar cu compuşi congruenţi şi incongruenţi, cu serie izomorfă.

Sisteme ternare cu serii izomorfe multiple. Sistemul ternar $A - B - C$ (fig. 4.80 a

și b) are doi compuși binari D_1, D_2 congruenți; în sistemul reprezentat în fig. 4.80, c, compușii D_1, D_2 sînt incongruenți. În ambele cazuri, sistemul are două serii izomorfe continue, seria izomorfă în sistemul binar $A - B$ și seria izomorfă în sistemul $D_1 - D_2$. Suprafața liquidus prezintă două curbe limită e_1e_3 și e_2e_4. În cazul cînd, compușii sînt congruenți, în proiecție apar curbele limită e_1e_3 și e_2e_4, iar atunci cînd compușii sînt incongruenți apar respectiv curba limită proiectată g_1g_3 și curba limită e_2e_4.

Regulile de solidificare și topire cunoscute la cazurile elementare sînt respectate. Masele din subsistemul ABD_1D_2 prezintă resorbție parțială și termină solidificarea pe curba limită peritectică g_1g_3. Masele din zona $D_1D_2g_1g_3$ prezintă resorbție totală și termină solidificarea pe curba limită e_2e_4.

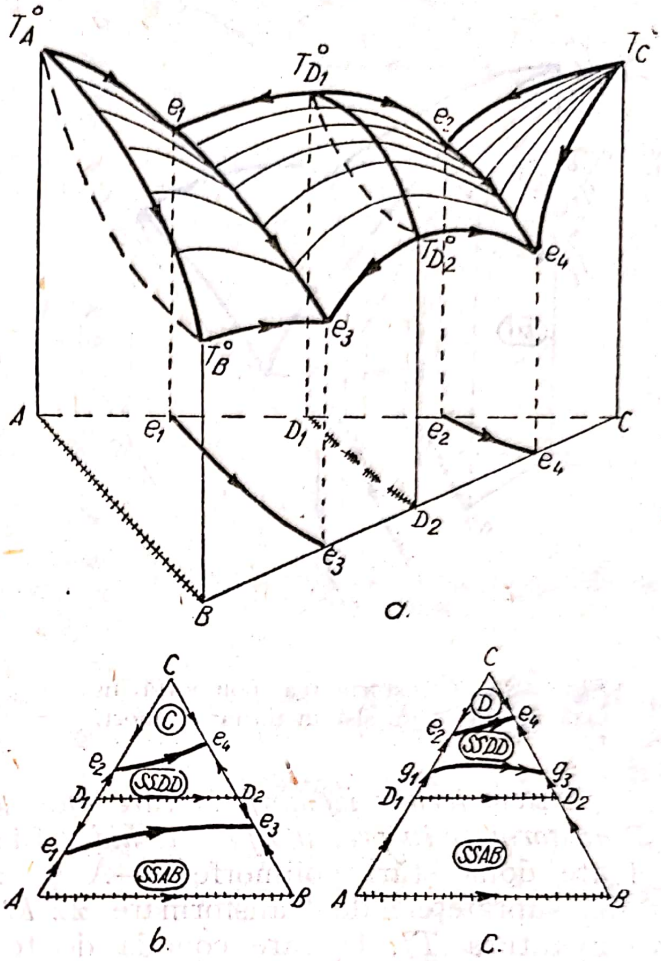


Fig. 4.80. Sistem ternar cu serii izomorfe multiple.

Sisteme ternare cu mai mulți compuși și serii izomorfe multiple. Sistemul ternar $A - B - C$ (fig. 4.81) are trei compuși chimici D_1, D_2, D_3 (dintre care D_2 este incongruent) și două serii izomorfe binare $A - B$ și $D_1 - D_2$.

Sistemul este împărțit în patru subsisteme ternare. Subsistemul I reprezintă un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar. Aceasta nu are eutectic ternar, topirea și solidificarea respectă curba limită e_5e_6, iar regulile de solidificare și parageneză sînt cele arătate în cazul sistemului elementar (v. fig. 4.76).

Subsistemul II reprezintă un sistem ternar elementar cu compuși congruenți; topirea și solidificarea ascultă de eutecticul ternar E_2. Regulile de parageneză sînt cele de la sistemnl elementar.

Subsistemul III avînd un compus incongruent nu poate fi discutat decît împreună cu subsistemul IV. Aceste sisteme au o serie izomorfă continuă D_1D_2, sînt lipsite de eutectice ternare, conțin o curbă limită e_2e_4, de care ascultă amestecurile subsistemului IV, și o curbă limită peritectică g_3e_7, de care ascultă amestecurile triunghiului III. Regulile de parageneză sînt cele arătate pentru sistemul din fig. 4.79.

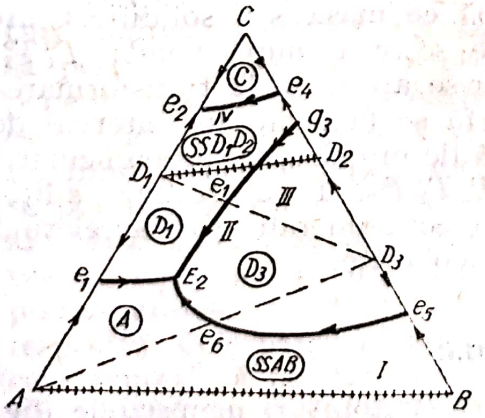


Fig. 4.81. Sistem ternar cu mai mulți compuși chimici și serii izomorfe.

4.4.21. TRANSFORMĂRI POLIMORFE ALE SISTEMELOR TERNARE IZOMORFE

Dintre diversele cazuri ce se pot întîlni se vor trata cîteva mai importante.

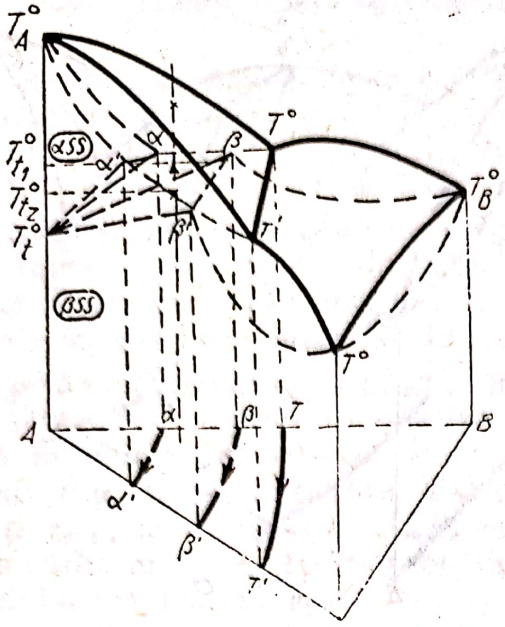


Fig. 4.82. Transformarea polimorfă în fază solidă la un sistem ternar izomorf.

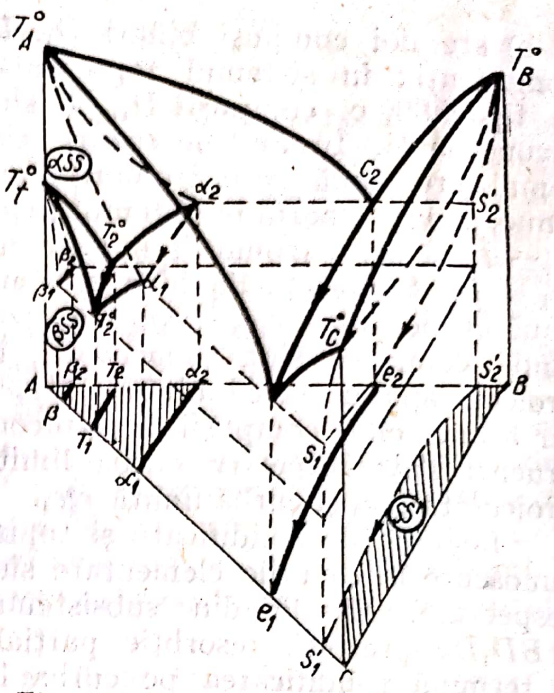


Fig. 4.83. Transformarea polimorfă în prezența fazei lichide la un sistem ternar cu izomorfie completă.

Sistem ternar izomorf, la care unul din componenți prezintă stare polimorfă. Transformare în prezența fazei lichide. În sistemul ternar (fig. 4.82), componentul A are două stări polimorfe α—A și β—A. Transformarea polimorfă se face după suprafețele de transformare $\alpha\alpha' T_i^\circ$ și $\beta\beta' T_i^\circ$, într-un interval începînd la temperatura T_i°, la care conoda de temperatură intersectează suprafața $\alpha\alpha'$ și $\beta\beta'$ și terminînd la temperatura la care perpendiculara în punctul masei M intersectează suprafața $\beta\beta' T_i^\circ$, la temperatura T_{iz}°. Transformarea polimorfă a cristalelor mixte ternare se face, în acest caz, la o temperatură mai ridicată decît temperatura de transformare a compusului pur T_i°. Sînt însă și cazuri cînd transformarea se face la temperaturi mai joase.

Sistem ternar izomorf, la care unul din componenți prezintă stări polimorfe. Transformarea polimorfă în faza solidă. Transformarea polimorfă în sistemul ternar (fig. 4.83) se face după suprafețele de transformare $T_i^\circ T_1^\circ T_2^\circ$ și $T_i^\circ \beta_1 \beta_2$. În acest caz, transformarea polimorfă a cristalelor mixte se face la temperatură mai joasă decît temperatura de transformare a compusului pur T_i°. Solidificarea se face după triada $e_1 e_2$, $\alpha_1 \alpha_2$ și $S_1' S_2'$. După ce masa s-a solidificat are loc transformarea polimorfă în fază solidă, care se face după triada $T_1^\circ T_2^\circ$, β_1 β_2 și α_1 α_2. Regulile solidificării arătate anterior se aplică și la transformarea polimorfă în stare solidă. Transformarea polimorfă se face într-un interval de temperatură, începînd la temperatura determinată de intersecția perpendicularei în punctul masei cu suprafața de transformare $T_i^\circ T_1^\circ T_2^\circ$. În acest caz, adiția izomorfă de B și C în rețeaua cristalului A are efect mineralizator, accelerînd transformarea, care se face la temperaturi mai coborîte.

4.4.22. SISTEME TERNARE CU LICHIDE NEMISCIBILE

Se întîlnesc deseori la silicați, sisteme ternare cu topituri nemiscibile (fig. 4.84). Cînd unul din sistemele binare A—B prezintă topituri nemiscibile la temperatura T_h°, această nemiscibilitate se manifestă și în sistemul ternar în

limitele de temperatură $T_h^\circ - T_k^\circ$. Suprafaţa $hh'k$ este o suprafaţă plană formată prin translaţia conodelor de temperatură care unesc fazele lichide în echilibru la o anumită temperatură. Trecînd de la topiturile binare $A - B$ la cele ternare prin adaos de component C, nemiscibilitatea topiturilor scade.

Curbele hk şi $h'k$ sînt curbe monotectice, pe care au loc reacţii de forma $liq\ h_x \rightleftharpoons A + liq\ h'_x$, adică se solidifică componentul A din topitura mai bogată în A pînă la epuizarea acestuia.

Ca exemplu, se va lua masa M care solidifică după cum urmează:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, cristalizează A din liq h_x + liq h'_x. Sînt prezente trei faze: $3 + V = 3 + 1$, $V = 1$, sistemul se găseşte în echilibru univariant. Triunghiul conodal $Ah_xh'_x$ se găseşte cu cateta pe punctul masei M. Temperatura coborînd la T_r° are loc reacţia liq $h_x \rightarrow A +$ + liq h'_x; sînt în echilibru A + liq h_r + liq h'_r; la T_r°, triunghiul conodal se află cu ipotenuza pe punctul masei M, ceea ce, după regula pîrghiei, înseamnă că lichidul h_r s-a epuizat rămînînd numai A + liq h'_r.

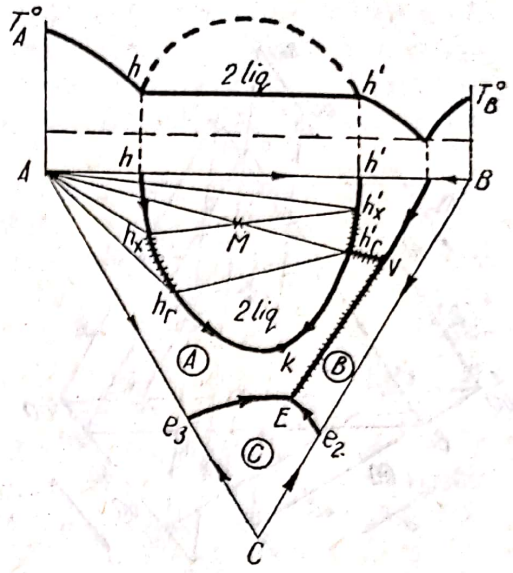


Fig. 4.84. Sistem ternar cu lichide nemiscibile.

Perioada a 2-a de la T_r° la T_v° cristalizează A + liq; lichidul h'_r sărăcind în A, traseul de solidificare urmează dreapta care uneşte punctele $A - M - v$, de la h'_r la v.

Perioada a 3-a, de la T_v° la T_E°, cristalizează simultan $A + B + liq$.

Perioada a 4-a, la T_E° cristalizează eutectic $A + B + C +$ liq. E, pînă la epuizarea lichidului, temperatura T_E° fiind un punct cvadruplu invariant.

4.5. *ECHILIBRE TERMICE ALE SISTEMELOR CUATERNARE*

Pentru a putea urmări fenomenele fizice şi chimice care au loc la temperaturi înalte în sisteme formate din patru componenţi se alege un grafic care să permită reprezentarea tuturor amestecurilor posibile între cei patru componenţi. Componenţii sistemului sînt notaţi cu A, B, C, D. Un amestec M este alcătuit din x % A + y % B + z % C + u % D = 100. Suma componenţilor fiind totdeauna egală cu 100, toate amestecurile posibile între A, B, C, D se pot reprezenta în diagrame de forma unui tetraedru echilateral (fig. 4.85), ale cărui muchii se împart în 100 diviziuni. Pe fiecare muchie se înscrie conţinutul în procente din unul din componenţi, ducîndu-se drept coordonate plane paralele la faţa tetraedrului opusă vîrfului care reprezintă componentul respectiv. Cele patru plane de coordonate a, b, c, d se intersectează în punctul care reprezintă poziţia amestecului în diagrama tetraedrică. Punctul M reprezintă astfel amestecul alcătuit din 20% A + 20% B + 20% C + 40% D = 100. Orice punct din interiorul tetraedrului reprezintă un anumit amestec cuaternar.

Scanned with OKEN Scanner

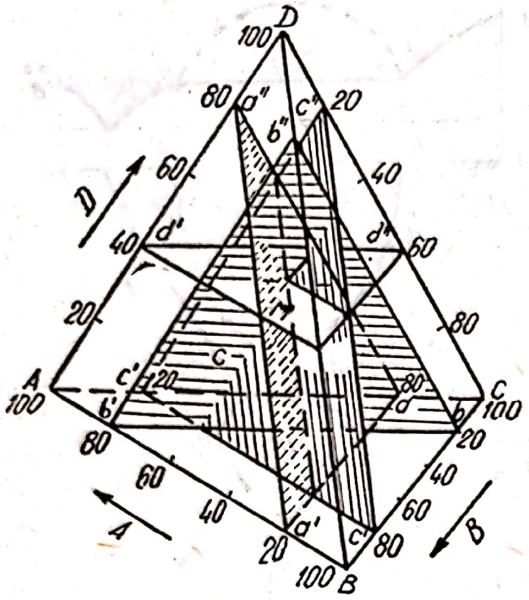


Fig. 4.85. Reprezentarea grafică a sistemelor cuaternare.

Amestecurile ternare scrise sub forma $x\%\ A + y\%\ B + z\%\ C + O\%\ D = 100$, se situează pe suprafaţa tetraedrului $A-B-C$, întrucît planul de coordonată $O\%\ D$ dus la faţa opusă vîrfului D se suprapune pe planul ABC. Locurile sistemelor ternare $A-B-C$, $A-B-D$, $B-C-D$, $A-C-D$ sînt cele patru feţe ale tetraedrului.

Amestecurile binare $A-B$, $B-C$, $A-C$, $A-D$, $B-D$, $C-D$ sînt situate pe cele şase muchii ale tetraedrului.

4.5.1. SISTEMUL CUATERNAR ELEMENTAR

Mecanismul solidificării şi topirii. În sistemul cuaternar $A-B-C-D$ (fig. 4.86, a) sînt figurate cele şase sisteme binare, fiecare cu cîte un eutectic binar notat $e_1, e_2, \ldots e_6$ situate pe muchiile tetraedrului.

Sînt reprezentate, de asemenea, cele patru sisteme ternare, fiecare constituite din cîte un sistem ternar elementar cu cîte un eutectic ternar notat E_1, E_2, $\ldots$ E_4, cum şi curbele limită ternare care pleacă de la fiecare eutectic binar către un eutectic ternar. Dintre toate amestecurile cuaternare, amestecul de compoziţia este un amestec eutectic, avînd cea mai scăzută temperatură de topire faţă de toate amestecurile din sistem. Unind cele patru eutectice ternare cu eutecticul cuaternar se obţin patru curbe limită cuaternare $E_1\varepsilon$, $E_2\varepsilon$, $E_3\varepsilon$, $E_4\varepsilon$.

În sistem se creează şase s u p r a f e ţ e l i m i t ă c u a t e r n a r e (haşurate în reprezentare), care pleacă din fiecare eutectic binar către două eutectice ternare şi converg în eutecticul cuaternar precum $e_4E_2E_3\varepsilon$, $e_1E_1E_2$ etc. Supra-

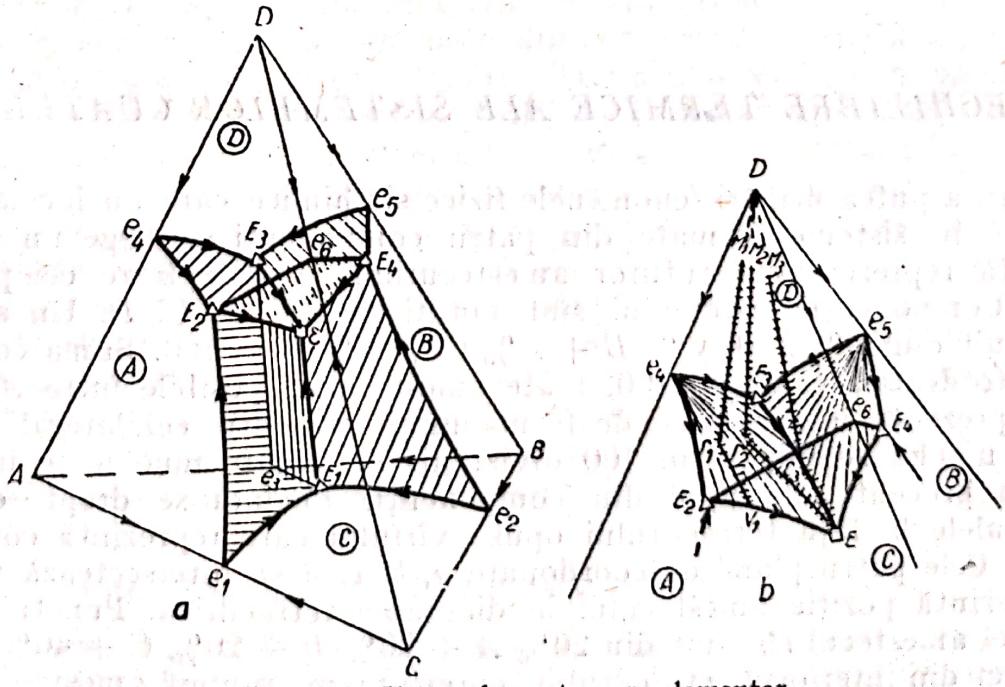


Fig. 4.86. Sistemul cuaternar elementar.

feţele limită cuaternare delimitează compartimentele de cristalizare primară pentru A, B, C, D. Fiecare compartiment pleacă din vîrful reprezentînd compusul respectiv şi este delimitat de trei suprafeţe limită ce converg în eutecticul cuaternar ε. În fig. 4.86, b este detaliat compartimentul de cristalizare primară D.

Pentru a expune procesul de solidificare a unui amestec cuaternar se va urmări amestecul M_1. Procesul de solidificare prezintă următoarele patru etape:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, cristalizează primar $D + liq$. Lichidul iniţial de compoziţie M_1 sărăceşte în D modificîndu-şi compoziţia de-a lungul dreptei care uneşte vîrful D cu punctul masei M_1; la temperatura $T_{r_1}^\circ$, lichidul se află în punctul r_1 la intersecţia dreptei DM_1 cu suprafaţa limită $e_1E_2E_3\varepsilon$. În această perioadă, sistemul este variant $2 + V = 4 + 1$; $V = 3$.

Perioada a 2-a, de la T_r° la T_v°, cristalizează simultan $D + A + liq$. Cu scăderea temperaturii, lichidul sărăceşte în $D + A$, modificîndu-şi compoziţia după curba situată pe suprafaţa limită, curbă care se obţine unind eutecticul binar e_4 cu punctul r_1. Suprafaţa eutectică separă compartimentele D şi A; cristalizează cei doi componenţi ale căror compartimente sînt despărţite de suprafaţa limită în care se găseşte lichidul. În această perioadă, sistemul este variant: $3 + V = 4 + 1$; $V = 2$.

Perioada a 3-a, de la T_v° la T_ε°, cristalizează simultan $D + A + C + liq$. Cu scăderea temperaturii, lichidul sărăceşte în $D + A + C$ şi se modifică după curba limită $E_2\varepsilon$. Curba limită $E_2\varepsilon$ este comună compartimentelor de cristalizare a celor trei componenţi care cristalizează simultan. În această perioadă, sistemul este univariant $4 + V = 4 + 1$; $V = 1$.

Perioada a 4-a, la T_ε°, cristalizează eutectic $D + A + C + B + liq$. La această temperatură, sistemul este invariant: $5 + V = 4 + 1$, $V = 0$, punctul T_ε° fiind un punct cvintuplu. Temperatura rămîne staţionară pînă ce una din faze, şi anume lichidul, se epuizează. La această temperatură, procesul de solidificare se termină, intervalul de solidificare fiind: $T_x^\circ - T_\varepsilon^\circ$.

Traseul de solidificare şi topire se construieşte unind punctul reprezentînd masa M cu acel vîrf al tetraedrului în al cărui compartiment de cristalizare primară se situează masa; traseul intersectează una din suprafeţele limită cuaternară în punctul r. Se uneşte punctul de instersecţie r cu punctul reprezentînd eutecticul binar al suprafeţei; dreapta rezultată intersectează o curbă limită cuaternară în v. Traseul se continuă pe curba limită cuaternară pînă în eutecticul cuaternar ε.

Topirea. Prin ridicarea temperaturii intră în topire un lichid corespunzînd eutecticului cuaternar ε; lichidul îşi modifică compoziţia pe traseul mai sus descris, începînd topirea la T_ε° şi termidnînd-o la T_x°.

Toate amestecurile cuaternare respectă regula de solidificare arătată; succesiunea în care apar fazele de cristalizare variază după poziţia pe care o are amestecul în diagramă. Astfel, amestecul M_2 cristalizează primar $D + liq$ între T_x° şi $T_{r_2}^\circ$; cristalizează secundar $D + A$ + liq de la $T_{r_2}^\circ$ la T_ε°; cristalizează eutectic la T_ε°; $D + A + B + C$ + liq; solidificarea acestei mase se face în trei etape. Amestecul M_3 cristalizează primar $D + liq$, de la $T_{x_3}^\circ$ la $T_{r_3}^\circ$; cristalizează secundar $D + A + B + liq$, de la $T_{r_3}^\circ$ la T_ε° şi cristalizează eutectic $D + A + B + C + liq$, la T_ε°.

Scanned with OKEN Scanner

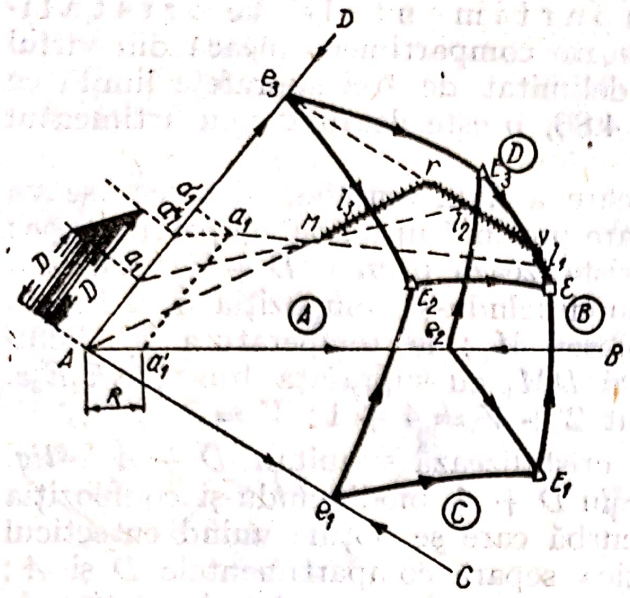


Fig. 4.87. Relații cantitative la sisteme cuaternare.

4.5.2. RELAȚII CANTITATIVE LA SOLIDIFICAREA ȘI TOPIREA SISTEMELOR CUATERNARE

Regula pîrghiei, demonstrată la sistemele binare și ternare, se verifică și pentru sistemele cuaternare (fig. 4.87).

Se cere să se exprime proporția de fază lichidă și solidă la temperatura T_1^0, T_2^0, T_3^0. Pentru aceasta se construiește mai întîi treaseul de solidificare $M-r-v-\varepsilon$. Se presupune că, izotermele T_1^0, T_2^0, T_3^0 ale sistemului cuaternar intersectează traseul de solidificare în punctele L_1, L_2, L_3. Diagrama arată:

• La T_1^0, sînt în echilibru solid $A + B + D + liq\ L_1$. Unind L_1 cu M, dreapta obținută intersectează fața tetraedrului în a_1. După regula pîrghiei rezultă:

$$\text{Lichid } L_1(T_1^0) = \frac{\overline{Ma_1}}{\overline{L_1a_1}} \cdot 100; \quad \text{Solid } A + B + D(T_1^0) = \frac{\overline{ML_1}}{\overline{L_1a_1}} \cdot 100$$

În sistemul ternar, $A - B - D$, ducînd coordonatele punctului a_1 și anume a_1a_1' și a_1a_1'', se poate deduce proporția componenților solizi $A\ \% + B\ \% + D\ \%$ ce alcătuiesc faza solidă în expresia de mai sus.

• La T_2^0, sînt în echilibru solid $A + D + liq\ L_2$. Unind L_2 cu M, dreapta obținută intersectează latura $A - D$ în a_2:

$$\text{Lichid } L_2(T_2^0) = \frac{\overline{Ma_2}}{\overline{L_2a_2}} \cdot 100; \quad \text{Solid } A + D(T_2^0) = \frac{\overline{ML_2}}{\overline{L_2a_2}} \cdot 100$$

Pe diviziunile laturii $A - D$ se pot citi proporțiile celor doi componenți solizi $A\ \% + D\ \%$, ce alcătuiesc faza solidă în expresia de mai sus, și anume:

$$\text{Solid } A + D(T_2^0) = \begin{cases} A = \dfrac{\overline{ML_2}}{\overline{L_2a_2}} \cdot Da_2 \\ mD = \dfrac{\overline{ML_2}}{\overline{L_2a_2}} \cdot Aa_2 \end{cases}$$

• La T_3^0, sînt în echilibru solid $A + liq\ L_3$:

$$\text{Lichid } L_3(T_3^0) = \frac{\overline{MA}}{\overline{L_3A}} \cdot 100; \qquad \text{Solid } A(T_3^0) = \frac{\overline{ML_3}}{\overline{L_3A}} \cdot 100$$

Calculul proporției de fază lichidă a unui amestec cuaternar la o anumită temperatură dă posibilitatea să se aprecieze gradul de vitrifiere sau gradul de sinterizare care se atinge la temperaturile respective.

Scanned with OKEN Scanner

4.5.3. SISTEME CUATERNARE CU COMPUȘI CONGRUENȚI

Se consideră că în sistemul cuaternar $A - C - D$ (fig. 4.88) există un compus binar A_mB_n (prescurtat AB). Sistemul ternar $A - B - C$ se împarte în două subsisteme ternare cu eutecticele ternare E_1 și E_2, iar sistemul ternar $A - B - D$ se împarte în două subsisteme ternare cu eutecticele ternare E_3 și E_4. Sistemele ternare $A - C - D$ și $B - C - D$ au cîte un singur eutectic ternar E_5, respectiv E_6.

Sistemul cuaternar $A - B - C - D$ se împarte în două subsisteme cuaternare:

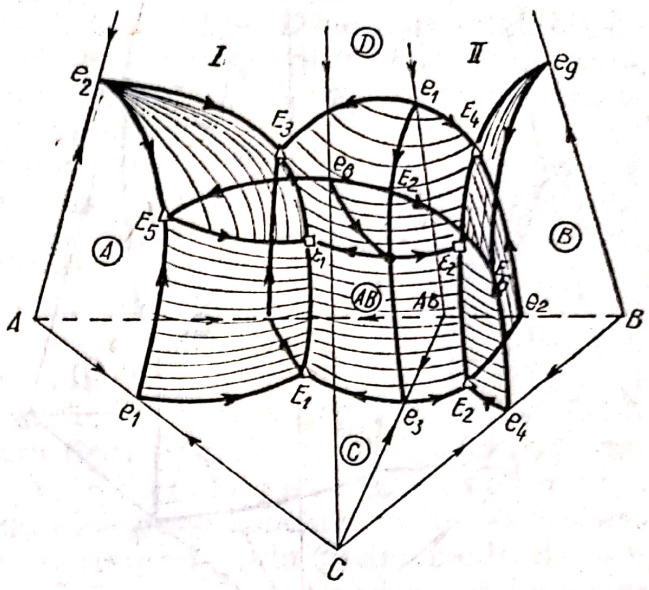


Fig. 4.88. Sistem cuaternar cu compus congruent.

Subsistemul cuaternar $A - C - AB - D$ corespunzînd unui sistem cuaternar elementar cu eutecticul cuaternar ε_1.

Subsistemul cuaternar $B - C - AB - D$, corespunzînd unui sistem cuaternar elementar cu eutecticul cuaternar ε_2.

Mecanismul solidificării și topirii, discutat la sistemul cuaternar elementar, se aplică atît calitativ cît și cantitativ, pentru fiecare din cele două sisteme cuaternare în parte. Pe diagramă apar delimitate compartimentele de cristalizare primară pentru A, B, C, D și AB. Traseul de solidificare și topire se construiește după regulile arătate la sistemul elementar, pe baza cărora se deduce că, toate amestecurile cuprinse în subsistemul $A - C - AB - D$ sfîrșesc solidificarea, respectiv încep topirea la eutecticul cuaternar ε_1; toate amestecurile cuprinse în subsistemul $B - C - AB - D$ sfîrșesc solidificarea la eutecticul cuaternar ε_2. Dintre toate amestecurile cuaternare $A - B - C - D$, numai acelea situate în planul $C - AB - D$ se comportă ca amestecuri ternare, sfîrșind solidificarea la eutecticul ternar E_7.

Reguli de paragenează. Sistemul cuaternar cu compuși chimici congruenți se împarte în mai multe subsisteme cuaternare; fiecare subsistem cuaternar cuprinde cîte un eutectic cuaternar. Masele cuprinse în fiecare din subsistemele cuaternare respectă următoarele reguli:

- Toate amestecurile situate într-un anumit subsistem cuaternar ascultă de eutecticul cuaternar al subsistemului respectiv, înțelegînd prin aceasta că încep topirea, respectiv sfîrșesc solidificarea, la acel eutectic.
- Constituenții finali de solidificare ai tuturor amestecurilor situate într-un anumit subsistem cuaternar sînt cei patru componenți, situați la vîrfurile tetraedrului respectiv.
- Amestecurile cuprinse în sistemele ternare care fac parte din sistemul cuaternar ascultă de eutecticele ternare respective; după solidificare au constituenți finali cei trei componenți situați la vîrfurile sistemului ternar din care face parte amestecul.

Aplicațiile calitative și cantitative expuse în cazul sistemului cuaternar elementar sînt valabile pentru fiecare din subsistemele cuaternare în parte.

Scanned with OKEN Scanner

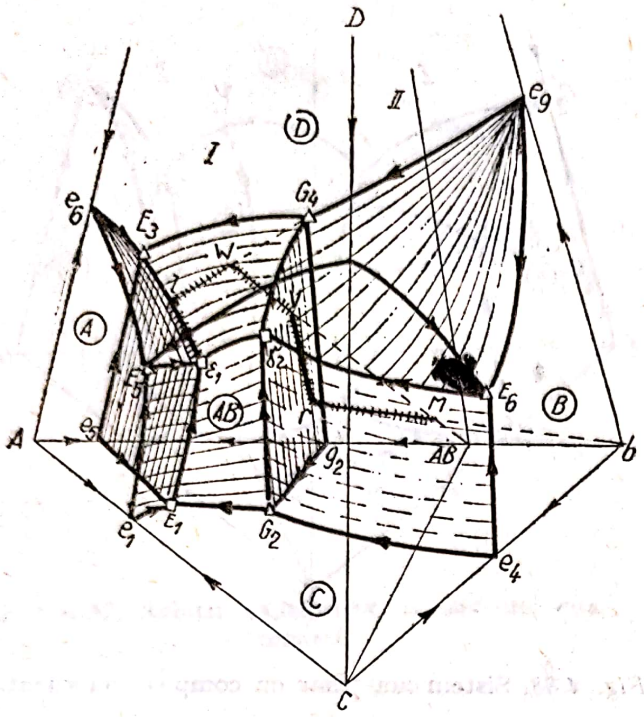


Fig. 4.89. Sistem cuaternar cu compus incongruent.

4.5.4. SISTEME CUATERNARE CU COMPUŞI INCONGRUENŢI

Multiple cazuri sub care se poate prezenta incongruenţa la sistemele cuaternare prezintă analogie cu cele discutate pe larg la sistemele ternare. Pentru a analiza unul din aceste cazuri, se consideră un sistem cuaternar $A - B - C - D$ (fig. 4.89), presupunînd că compusul chimic binar A_mB_n (prescurtat AB) are topire incongruentă

$$A_mB_n \overset{T^\circ_{g_2}}{\rightleftharpoons} B + \text{liq. } g_2$$

Sistemul cuaternar se împarte în două subsisteme cuaternare:

Subsistemul cuaternar $B - C - AB - D$, în interiorul căruia nu se găseşte nici un eutectic cuaternar;

Subsistemul cuaternar $A - C - AB - D$, în interiorul căruia se găseşte un eutectic cuaternar ε_1, legat de eutecticele ternare E_1, E_3, E_5; de asemenea, mai cuprinde un peritectic cuaternar γ_2, legat de peritecticele ternare G_2 şi G_4.

Suprafeţele limită cuaternare ale sistemului sînt figurate în diagramă haşurat; suprafaţa $g_2G_2G_4\gamma_2$ este o suprafaţă limită peritectică pe care are loc resorbţia după reacţia. Pe diagramă sînt figurate compartimentele de cristalizare primară; compartimentul de cristalizare a componentului B este mult prelungit în subsistemul vecin $A - C - AB - D$.

Solidificarea şi topirea se pot urmări pentru fiecare subsistem în parte. Unele amestecuri din subsistemul $A - C - AB - D$ se solidifică fără resorbţie, altele cu resorbţie totală.

Ca exemplu de comportarea amestecurilor cu resorbţie totală se va urmări traseul de solidificare al masei M (fig. 4.89).

Perioada 1-a, de la T°_x la T°_r, solidifică primar component $B + liq.$ Traseul de solidificare este determinat de dreapta care uneşte vîrful B cu punctul masei M. Punctul r se găseşte pe suprafaţa limită peritectică.

Perioada 2-a, de la T°_r la T°_v, are loc resorbţia totală $B + liq \rightarrow AB$. Traseul de solidificare urmează suprafaţa limită peritectică pînă la punctul de intersecţie al dreptei $AB - M$ cu suprafaţa limită peritectică.

Perioada a 3-a, de la T°_v a T°_w, cristalizează $AB + liq.$ Traseul de solidificare străbate compartimentul de cristalizare primară AB. Punctul w se află pe suprafaţa limită cuaternară, la intersecţia cu dreapta $AB - M$.

Perioada a 4-a, de la T°_w la T°_z, cristalizează simultan $AB + D + A + liq.$ Traseul se menţine pe suprafaţa limită cuateranară, care separă cele două compartimente AB şi D.

Perioda a 5-a, de la T°_z la $T^\circ_{\varepsilon_1}$, cristalizează simultan $AB + D + A + liq.$ Traseul urmează curba limită cuateranară E_3E_1.

Scanned with OKEN Scanner

Perioada a 6-a, la $T^{\circ}_{\varepsilon_1}$, cristalizează eutectic $AB - D + C + liq$. Punctul este cvintruplu invariant, pînă la epuizarea fazei lichide.

Toate amestecurile din subsistemul $A - C - AB - D$ termină solidificarea în eutecticul ε_1 și au drept componenți finali, componenții de la vîrfurile subsistemului cuaternar, deși pentru unele mase a apărut pe parcurs drept constituent și componentul B care însă s-a resorbit complet.

Regulile de paragenză sînt respectate la sistemele cuaternare cu compuși incongruenți. Toate masele cuprinse într-un anumit subsistem cuaternar încep topirea sau sfîrșesc solidificarea la eutecticul subsistemului respectiv; în cazul cînd unul din subsisteme este lipsit de eutectic cuaternar, atunci peritecticul cuaternar, aflat în subsistemul vecin, ține loc de eutectic pentru aceste mase. După solidificare, masele au totdeauna drept componenți finali compușii de la vîrfurile subsistemlui cuaternar din care fac parte, indiferent dacă pentru unele mase apar și alți componenți care se resorb. Aplicațiile cantitative discutate la cazul elementar sînt valabile pentru fiecare subsistem cuaternar în parte.

Tratamentele termice și echilibrele întrerupte, analizate pe larg la sistemele ternare, duc la aceleași concluzii și în cazul sistemelor cuaternare. În special, la masele cu resorbție prin răcire moderată sau bruscă, resorbția nu are loc; se nasc cazuri de cristalizare independentă a topiturilor peritectice sau cazuri cînd topitura rămîne ca sticlă. În aceste cazuri, regulile de tratament termic sînt aceleași.

Răcirea rapidă avantajează componentul care se resoarbe; el este în proporție mai mare decît la răcirea lentă. Răcirea rapidă dezavantajează componentul incongruent, care este în proporție mai mică decît în cazul răcirii lente.

În ceea ce privește vitrifierea, ea începe la eutecticele, respectiv peritecticele aferente fiecărui subsistem cuaternar, în care se situează amestecul. Ca regulă generală, se observă că eutecticele și peritecticele cuaternare se găsesc totdeauna la temperaturi mai joase, decît eutecticele și peritecticele ternare din care derivă. De aceea, masele tehnice cuaternare se vitrifică totdeauna la temperaturi mai joase decît cele ternare, de unde rezultă avantajul lor tehnico-economic.

4.6. *ECHILIBRELE TERMICE DE FAZE VITROASE*

Porai-Kosit (1952) a observat microfazele vitroase a căror dimensiunea le-a determinat prin difuzia razelor roentgen la unghiuri mici; *Oberlies* (1956) urmat de *Vogel* (1965) [7] au determinat microfazele vitroase cu microscopul electronic. Datele acumulate pînă în prezent, privind echilibrele termice de faze vitroase sînt de-abia la început și nu se pot compara cu amploarea privind echilibrele termice de faze cristaline.

4.6.1. TERMODINAMICA SEPARĂRI MICROFAZELOR VITROASE

Se bazează pe considerentele de separare a lichidelor nemiscibile în sisteme binare, ternare sau polinare, (fig. 4.41, 4.42, 4.43, 4.44). Aceste considerații expuse pentru topiturile nemiscibile sînt valabile și pentru fazele vitroase nemiscibile. Deosebirea constă în faptul că, la sisteme cu topituri nemiscibile, domeniul de temperatură este deasupra curbei liquidus, pe cînd la sisteme cu microfaze vitroase nemiscibile, domeniul de temperatură este sub curba liquidus, la sistemele binare, și sub suprafața liquidus, la sistemele ternare. Prin răcire bruscă, microfazele vitroase se formează foarte anevoios; reîncălzirea sticlei un timp oarecare declașează separarea microfazelor vitroase.

Scanned with OKEN Scanner

Termodinamic, apariția microfazelor vitroase este rezultatul variației particulare a *energiei libere cu temperatura și compoziția.* Variația particulară a energiei libere cu temperatura și compoziția este determinată de structura topiturii și a sodiului cvasiordonat. *Warren* a arătat rolul important pe care îl au *cationii modificatori* de structură din acest punct de vedere. Aceștia coordinează cu atomii de oxigen nepuntați; tendința de separare de microfaze vitroase este cu atît mai mare cu cît energia legăturii cationului cu oxigenul nepuntat este mai mare. Cationii alcalino-teroși îndeplinesc aceste condiții și de aceea apar domenii de nemiscibilitate atît la topiturile cît și la fazele vitroase la sistemele de silicați-oxizi alcalino-teroși. Cationii alcalini au legătură slabă cu oxigenul nepuntat și nu dau topituri nemiscibile. Se arată că, atunci cînd potențialul ionic $Z/R > 1{,}4$ (ex. Mg, Ca, Sr) există o cupolă de nemiscibilitate în topituri; cînd $1 < Z/R < 1{,}4$ (ex. Ba, Li, Na) nu există nemiscibilitate în topituri, dar există nemiscibilitate în faze vitroase; cînd $Z/R < 1$ (ex. K, Rb, Cs) nu se obține nici un fel de nemiscibilitate.

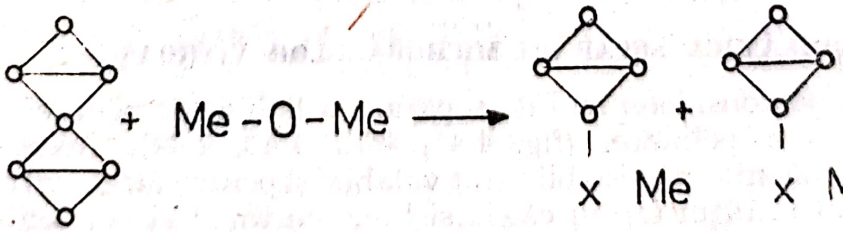
Din considerente termodinamice, *Charles*, a arătat că, determinantă pentru nemiscibilitatea fazelor vitroase este *căldura parțial molară de dizolvare a SiO_2.* Aceasta este *endotermă* la concentrații mari de SiO_2 și devine *exotermă* la concentrații mari de oxid metalic modificator de structură. Acestea influențează modul de legare a cationilor metalici cu ionii de *oxigen nepuntați.* Prin introducerea unei cantități suplimentare de oxid metalic se introduce o cantitate mai mare de *ioni de oxigen liberi.* Aceasta cauzează două reacții care se dezvoltă simultan:

Reacția I (exotermă) o parte din *ionii de oxigen puntați* din grupările $[SiO_4]^{4-}$ se desfac și devin *oxigen nepuntați*

Reacția II (endotermă) ionii de oxigen puntați rămași își modifică configurația; cea mai probabilă modificare este micșorarea *unghiului* Si—O—Si.

Cînd căldura reacției I (exotermă) = căldura reacției II (endotermă), atunci *căldura parțial molară de dizolvare a SiO_2 este nulă.* În stadiul inițial, cînd numeroși ioni de oxigen *puntați* se trasformă în oxigeni *nepuntați*, căldura degajată depășește pe cea absorbită, căldura parțial molară de dizolvare a SiO_2 este *exotermă* scăzînd apoi la *zero.* În etapa următoare, majoritatea oxigenului puntat rămîne ca atare; absorbția căldurii pentru modificarea unghiurilor se amplifică mult; reacția devine endotermă. Poziția și amplitudinea efectului termic depinde de intensitatea cîmpului electrostatic al cationului (electronegativitatea), care determină gradul de deformare al unghiului Si—O—Si. Cînd căldura absorbită *egalează sau depășește creșterea contribuției entropiei de amestec* la energia liberă a sistemului, atunci apare *nemiscibilitatea.* Nemiscibilitatea nu ar putea să apară dacă legăturile din structură ar fi prea rigide.

Reacția



arată că, legătura Si—O nepuntată este mai puternică decît legătura Si—O puntată aceasta depinzînd de *intensitatea cîmpului electrostatic al ionului metalic*; cu cît acesta este mai intens, dizolvarea oxidului metalic în SiO_2 este îngreunată din punct de vedere energetic.

Pe măsură ce concentrația Me_2O în topitură crește, se rup mai multe punți și rețeaua $[SiO_4]^{4-}_{\infty}$ se fragmentează, devenind posibilă completarea coordinației ionului metalic cu atîția atomi de oxigen, ajungînd la energia potențială minimă.

Din considerații teoretice s-au stabilit relații cu ajutorul cărora se poate deduce, prin calcul, entropia topiturii sau sticlei (S) și energia liberă (F). Se notează: N — numărul de atomi siliciu și x — numărul de atomi metal monovalent. Ponderea microstărilor vitroase este funcție de numărul de moduri de plasare a celor xN atomi oxigen nepuntați la cele $4N$ vîrfuri ale tetraedrelor de $[SiO_4]^{4-}$, condiționînd ca energia (E) să rămînă practic aceeași. Pentru a se respecta această condiție, s-a dedus că trebuie excluse cazurile cînd *atomii de oxigen nepuntați* ocupă mai mult decît unul din vîrfurile tetraedrelor $[SiO_4]^{4-}$. În caz contrar, apar forțe de respingere între electronii a doi atomi nepuntați și dipolii $-O^{-}-Me^{+}$, ceea ce are ca efect creșterea energiei sistemului.

Entropia (S) are expresia:

$$S = KN[(4 - 3x)\ln(4 - 3x) - 4(1 - x)\ln 4(1 - x) - \ln x]$$

Energia (E) se exprimă prin: $E = xNu(1 - x)^n$

Energia liberă (F) pentru o sticlă binară de compoziție $yMe_2O(1 - y)SiO_2$ este:

$$F = Nu\left\{x(1 - x)^n - \frac{KT}{u}[(4-3x)\ln(4-3x) - 4(1 - x)\ln 4(1 - x) - x\ln x]\right\}$$

Folosind relațiile de mai sus s-au dedus curbele de variație F, E, S în funcție de x pentru $kT/u = 0{,}2$ (fig. 4.90). [102]

Curba variației energiei libere (F) are alura caracteristică separării fazelor vitroase. Prin calcul, din relația d^2F/dx^2 în funcție de temperatură s-au dedus curbele care delimitează domeniile de separare de microfaze vitroase în mai multe sisteme; pentru exemplificare redăm (fig. 4.91) [102] curbele spinodale

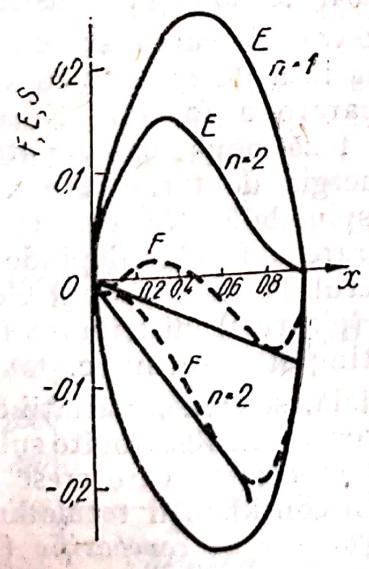


Fig. 4.90. Variația mărimilor F și E într-un sistem binar, dedusă prin calcul [102]

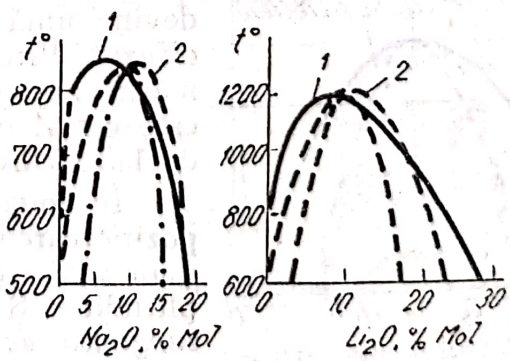


Fig. 4.91. Compararea limitelor domeniului de separare a microfazelor vitroase experimentale (1) cu cele calculate (2) în sistemele $Li_2O - SiO_2$ și $Na_2O - SiO_2$ [102]

pentru sistemul $Na_2O—SiO_2$. Curbele calculate teoretic corespund satisfăcător cu cele determinate experimental.

Potențialul de ionizare al elementelor oxizilor modificatori de structură influențează apariția nemiscibilității. Topitura de SiO_2 este nepolară, judecînd după permitivitatea dielectrică $\varepsilon = 3{,}8$; introducerea oxizilor alcalini sau alcalino-teroși ridică simțitor polaritatea. Astfel, disilicatul de litiu are $\varepsilon > 8$ și metasilicatul de litiu are $\varepsilon > 10$. Odată cu creșterea polarității solventului se intensifică procesul disocierii. Prin creșterea potențialului de ionizare, crește lărgimea domeniului nemiscibilității, atît în topituri, cît și în stare vitroasă; metalele alcaline indică influență mult mai mare a potențialului de ionizare decît metalele alcalino-pămîntoase.

4.6.2. MECANISMUL SEPARĂRII MICROFAZELOR VITROASE

Pentru ca o fază să fie *stabilă* față de variația de *compoziție* este necesar ca variația *potențialului chimic* față de compoziție să fie pozitiv sau nul. Se prezintă (fig. 4.92) curba energiei libere d^2F/dc^2 la temperatura T, în domeniul de compoziție a separării microfazelor vitroase. Curba prezintă două minime (a) și (b) și două puncte de inflexiune (c) și (d). Acestea determină două curbe și anume: *curba de separare a microfazelor vitroase* aT_cb și *curba spinodală* cT_cd. Curbele determină următoarele două zone:

• *Zona nucleației* între curba de separare a microfazelor și curba spinodală în care masa este în stare *metastabilă*, modificările infinitezimale de compoziție *nu pot provoca separarea a două faze;* sînt necesare modificări suficient de mari de compoziție care să aducă apariția unor *nuclee* a unei noi faze, ceea ce provoacă declanșarea separării a două microfaze distincte.

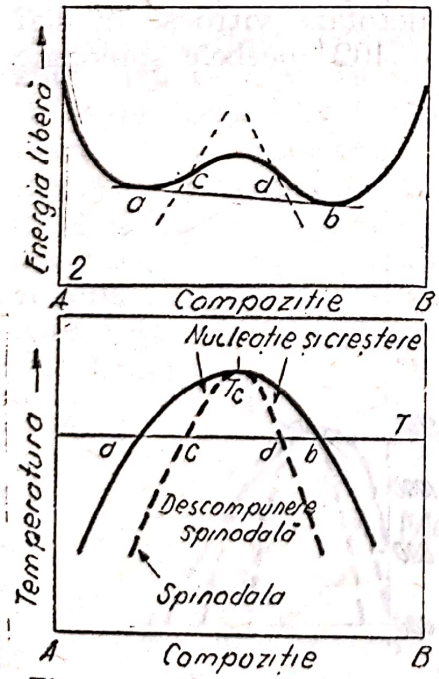


Fig. 4.92. Poziția curbei spinodale în interiorul domeniului de separare a microfazelor vitroase (1) și variația energiei libere la temperatura T (2) [103] în lucrarea [7].

• *Zona de descompunere spinodală* cT_cd, caracterizată prin reducerea energiei libere prin modificare infinitezimală de compoziție, ceea ce provoacă declanșarea spontană a separării de două faze distincte.

Nucleația necesită o energie care scade cu $1/(\Delta T)^2$, unde ΔT este subrăcirea față de temperatura la care începe domeniul de separare a fazelor. Nucleul are forma unei picături de fază nouă, care apare în interiorul celei vechi. Energia de formare a nucleului devine nulă pe curba spinodală. Nucleele cresc prin difuzie. Viteza de separare a fazelor depinde de numărul nucleelor. Aspectul la microscopul electronic este cel al unor sfere (picături) distribuite în masa de bază care cresc cu timpul și se unesc.

În zona din spinodală, se crează variații de compoziție, care în masa vitroasă sînt distribuite sub forma unor *unde staționare de compoziție* care cresc în amplitudine. S-a dedus, din considerații termodinamice, *lungimea de undă de variație de compoziție* (λ) care este:

$$\lambda = 4\pi \left(K V_m \frac{\delta^2 S}{\delta c^2} \right)^{1/2} (\Delta' T_S)^{1/2}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde: V_m este volumul molar; S este entropia molară; $\Delta' T_s$ este diferența de temperatură față de spinodală; K este coeficientul reprezentînd creșterea energiei libere a sistemului, datorită prezenței gradientului de compoziție. Pe baza acestui calcul teoretic, s-a dedus aspectul de repartiție al microfazelor vitroase; aspectul dedus teoretic corespunde cu cel experimental observat la microscopul electronic. Termodinamic se deduce că separarea de microfaze vitroase este *oprită dacă viteza de răcire* (q) este:

$$q > \frac{8\pi^2 D \theta^2 |}{\lambda^2 V_m^2} \text{ unde: } \frac{\theta}{T} \approx \frac{2RT}{Q}$$

în care Q este energia de activare a difuziei.

Un alt mod de creștere a microfazelor vitroase este prin tratamentul de ridicare a temperaturii. În acest caz, vîscozitatea scade și difuzia crește prin ridicarea temperaturii. Microfazele vitroase se dezvoltă proporțional cu patratul diferenței de temperatură (ΔT^2). Microfazele cresc, se ating între ele și se interconectează, formînd o structură de microfaze din ce în ce mai grosieră.

La o sticlă din sistemul $CaO—Al_2O_3—B_2O_3—SiO_2$ greu cristalizabilă s-a putut determina viteza de nucleație funcție de temperatură. Viteza de nucleație are un maxim la 830°C și curba are o alură corespunzînd variației vitezei de cristalizare prezentată (fig. 4.93) [104].

S-a căutat să se găsească o lege de distribuție a microfazelor vitroase după mărimea lor. Viteza de modificare a razei unei microfazei (i) este exprimată prin expresia:

$$\frac{d_{r_i}}{dt} = \frac{2\sigma}{RT}\left(\frac{M}{d}\right)^2 DC_\infty \frac{1}{r_i}\left[\frac{1}{r^*} - \frac{1}{r_i}\right], \text{ unde:}$$

σ este energia superficială la interfață; M este greutatea moleculară a microfazei; d este densitatea microfazei; D este coeficientul de difuzie; C_∞ este solubilitatea unei microfaze cu rază infinită; r_i este raza microfazei (i); r^* este raza critică a microfazei la care dacă $r_i < r^*$, atunci se redizolvă și dacă $r_i > r^*$ atunci cresc. Curba de repartiție a dimensiunilor microfazelor vitroase (fig. 4.94) este maxwelliană și verifică relația teoretică dată mai sus. Legea de repartiție după mărime a microfazelor este funcție de compoziție și funcție de timp.

Viteza de creștere a microfazelor se exprimă și prin relația $dr/dt = D_\infty C(2V_m\sigma/RTd)/r(1/r^m - 1/r)$ unde r_m este media aritmetică a dimensiunilor;

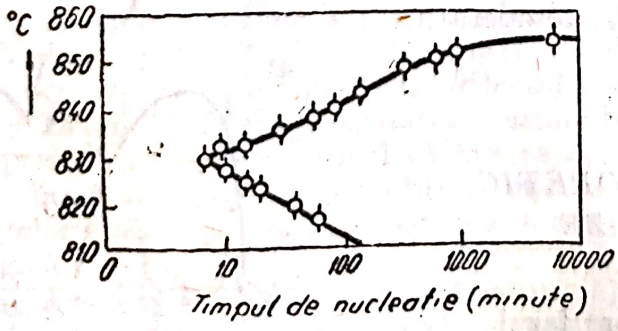


Fig. 4.93. Variația timpului de nucleație a microfazelor vitroase în funcție de temperatură în cazul unei sticle de compoziția: $22CaO \cdot 14Al_2O_3 \cdot 10B_2O_3 \cdot 54SiO_2$ [104].

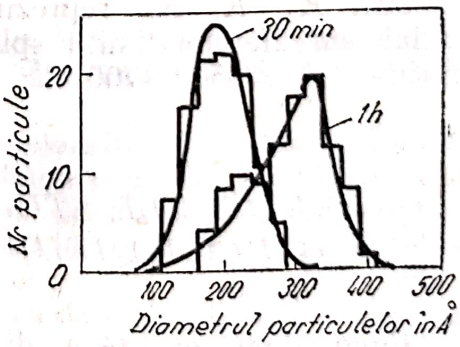


Fig. 4.94. Distribuția microfazelor după dimensiuni în funcție de timp [104].

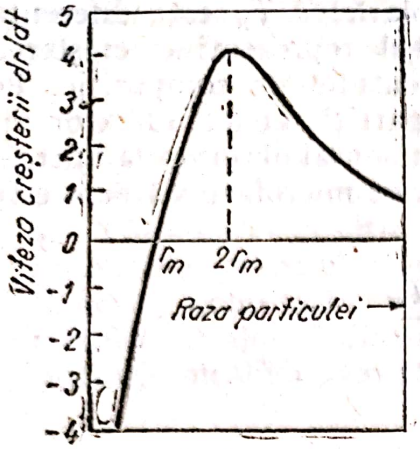


Fig. 4.95. Reprezentarea grafică a ecuaţiei lui Greenwood [104].

celelalte notaţii rămînînd aceleaşi. Reprezentarea grafică a ecuaţiei este dată în fig. 4.95. Microfazele cu raza $< r_m$ au viteza de creştere negativă, adică se redizolvă; cele cu raza $= r_m$ au viteza de creştere zero, adică rămîn staţionare; cele cu $r = 2r_m$ au viteza de creştere maximă. Experimental, cu microscopul electronic, se verifică relaţia teoretică.

Variaţia razei microfazelor r_i în funcţie de timp arată caracterul *difuzional* al mecanismului de formare a microfazelor şi scăderea numărului particulelor pe ansamblu $N_t = -N_t/t$. Aceasta se datoreşte tendinţei sistemului de a reduce la minim energia la interfaţa celor 2 microfaze vitroase prezente.

4.6.3. ECHILIBRELE TERMICE DE FAZE VITROASE ÎN SISTEME BINARE ŞI TERNARE

• *Sisteme binare.* Este prezentat sistemul Na_2O-SiO_2 (fig. 4.96). Masa X se solidifică la T_f°, cînd devine o masă vitroasă. Din această masă vitroasă la T_1° separă microfaze vitroase a + b; la T_2°; microfazele îşi modifică compoziţia şi sînt în echilibru $a' + b'$; la T_3° se modifică compoziţia lor şi sînt în echilibru $a'' + b''$. Cu scăderea temperaturii se modifică compoziţia microfazelor în echilibru, şi anume faza *a* sărăceşte în SiO_2 şi se îmbogăţeşte în Na_2O.

Dacă răcirea este rapidă, atunci echilibrul $a \rightarrow a' \rightarrow a''$ nu se stabileşte din cauză că difuzia este destul de îngreunată. În acest caz, pot rezulta *„separări independente de microfaze"* $a \rightarrow a'$; $a \rightarrow a''$, iar în final să se găsească prezente $a + a' + a'' + \ldots$. Microfazele de formaţie primară a au conformaţie în dimensiuni mari; cele de formaţie secundară a' şi a'' au dimensiuni mai mici.

• *Sisteme ternare.* Este reprezentat sistemul $Li_2O-Na_2O-SiO_2$ şi sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ (fig. 4.97) [105]. Suprafaţa spinodală devine un *volum spinodal,* delimitat prin *suprafeţele limită spinodale.* Suprafeţele limită spinodale se pot reprezenta în proiecţie izotermă pe planul de bază (fig. 4.97, b). Curba punctată K_1-K-K_2 reprezintă „creasta" mamelonului suprafeţelor limită spinodale la temperaturi cuprinse între 550°—700°C.

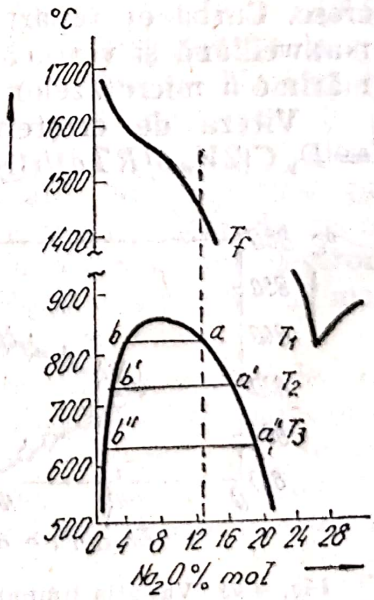


Fig. 4.96. Echilibre termice de microfaze vitroase în sistemul Na_2O-SiO_2. Porai-Kosit.

4.7. *METODE DE STUDIU TEORETIC AL DIAGRAMELOR DE FAZE*

Cunoaşterea exactă a diagramelor fazale este foarte importantă, atît pentru ceramică şi lianţi, metalurgie, geologie etc. Deşi există în literatură, numeroase date obţinute prin metode clasice, dificultă-

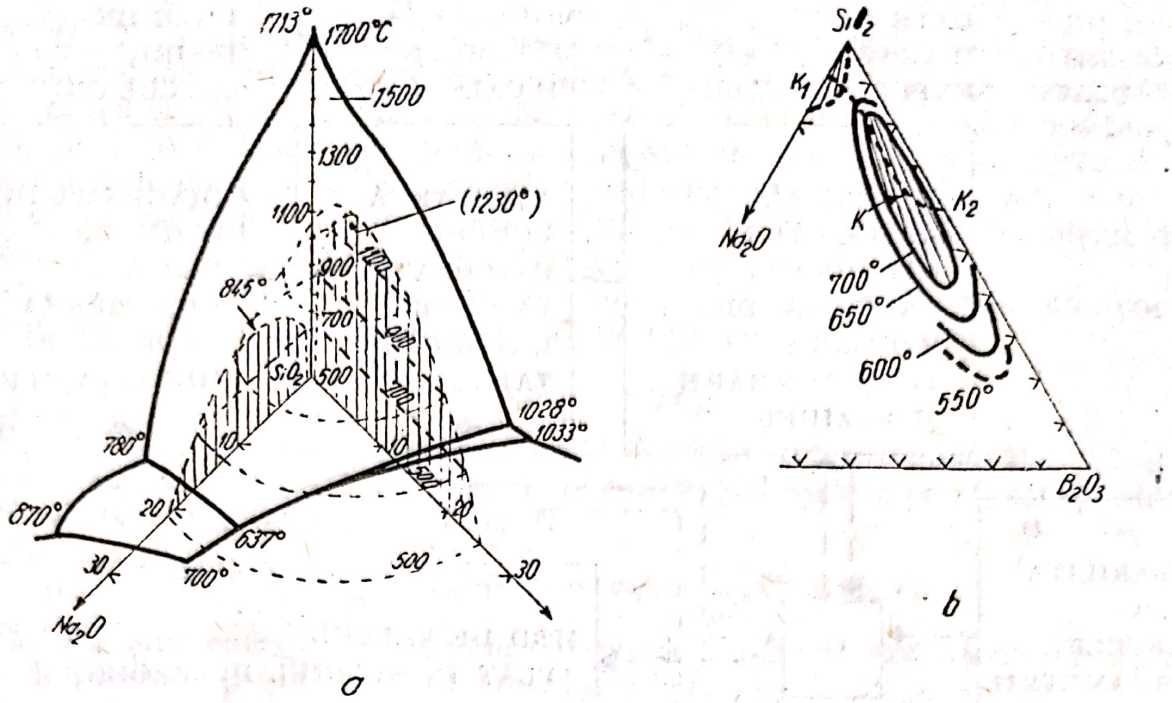


Fig. 4.97. Domeniul de separare a microfazelor în sistemul ternar $Li_2O-SiO_2-SiO_2$ [105] a. Domeniul de separare a microfazelor vitroase în sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, b.

ţile experimentale de determinare ale echilibrelor de fază fac necesar şi un alt mod de tratare a problemei. Folosirea datelor termodinamice, fie independent, fie împreună cu datele obţinute prin alte metode, reprezintă un mijloc important de stabilire a echilibrelor fazale. Un avantaj important al acestor date constă în faptul că proprietăţile termodinamice pot fi măsurate la temperaturi suficient de mari ca factorii difuzionali să nu perturbe, iar apoi pot fi folosite pentru calcule la temperaturi mai joase, unde metodele convenţionale pot da rezultate inexacte datorită timpului uneori foarte mare de atingere a echilibrului.

Aceste calcule necesită cunoaşterea a numeroase date, care nu sînt determinate în toate cazurile ; însă ele sînt utile şi atunci cînd datele sînt incomplete deoarece se poate recurge la aproximări care indică domeniul în care trebuie conduse încercările experimentale. Acest procedeu oferă pe de o parte posibilitatea de a reduce mult numărul determinărilor [106, 107] experimentale (fără să se piardă din exactitate) şi, pe de altă parte, este un mijloc de verificare a validităţii metodei de calcul elaborate. Schema după care se lucrează în acest caz este dată în fig. 4.98.

În momentul de faţă cunoştinţele în domeniul calculului diagramelor de echilibru fazal pot fi reprezentate de diagrama din figura 4.98. Actualmente se lucrează mai ales pe drumurile *ABC* şi *EDF*.

Drumul *ABC* (abordarea termodinamică) foloseşte date termodinamice experimentale, cu ajutorul cărora se calculează diagramele de echilibru fazal. Pe lîngă aceasta se pot obţine informaţii asupra domeniilor de existenţă ale fazelor stabile şi / sau metastabile (acestea din urmă de mare importanţă tehnologică).

Drumul *EDF* (abordarea structurală) necesită ca date de intrare foarte puţine date termodinamice, deci pot fi abordate şi sisteme care nu au fost bine studiate din acest punct de vedere. Rezultatele obţinute sînt mai puţin exacte ca în cazul precedent.

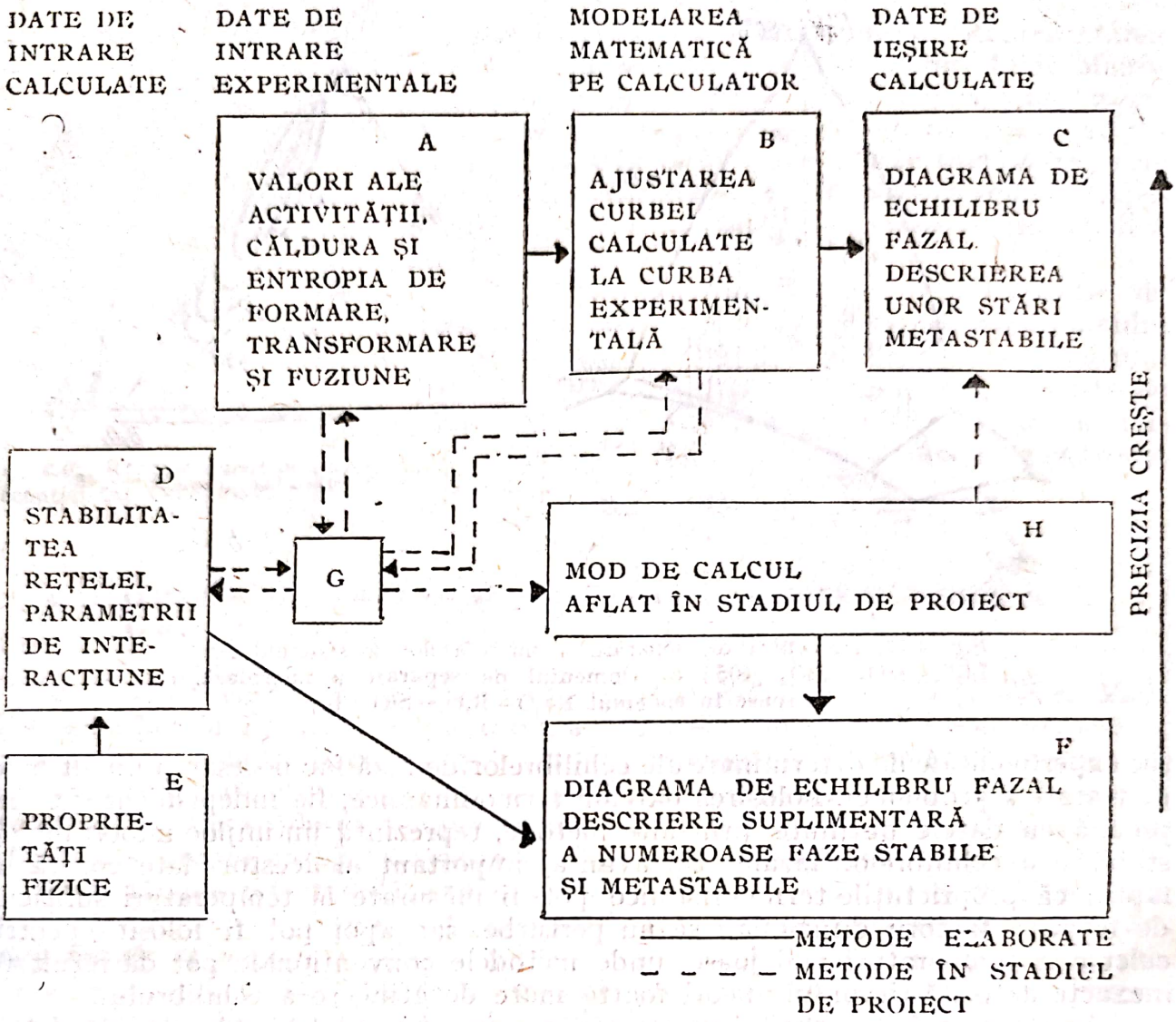


Fig. 4.98. Diagrama schematică a metodelor actuale și de perspectivă folosite pentru calculul diagramelor fazale [110].

Modelele semiempirice folosite actualmente pentru calculul stabilității rețelelor și parametrilor de interacțiune (*D*) pot servi drept indicii pentru teoriile fundamentale care vor permite calculul bazat pe datele de intrare cerute de drumul *EDF*.

Există și metode care combină drumurile *ABC* și *EDF* prin *GHC* și *GHF* [108, 109]. Prin aceste metode se pot calcula unele date lipsă și se poate obține astfel o descriere mai completă a diagramelor de echilibru stabil și metastabil, bazată pe date experimentale mai ușor accesibile.

4.7.1. METODE DE CALCUL ALE DIAGRAMELOR FAZALE ALE SISTEMELOR BINARE

Pentru determinarea fazelor stabile care coexistă într-un sistem la o anumită compoziție și temperatură se poate folosi valoarea energiei libere Gibbs, definită de relația

$$F = H - TS$$

unde F, H, T, S au semnificațiile curente în termodinamică. Faza sau sistemul de faze cel mai stabil este cel care posedă cea mai joasă energie liberă Gibbs. Dacă ar putea fi calculate energiile libere Gibbs ale tuturor fazelor posibile ale unui sistem, la o temperatură dată, ca funcții de compoziție, s-ar putea determina limitele de compoziții în care orice fază sau combinație de faze este stabilă. Dacă această operație se repetă la mai multe temperaturi, se obțin date suficiente pentru o diagramă temperatură — compoziție.

Energia liberă molară a unui sistem binar care constă dintr-un component A (fracție molară x_A) și un component B (fracție molară x_B) este:

$$F = x_A\bar{F}_A + x_B\bar{F}_B \tag{1}$$

unde $\bar{F}_A$, $\bar{F}_B$ sînt energiile libere parțial molare ale componenților A și B. La o temperatură constantă T energiile libere parțial molare pot fi scrise funcție de activitățile componenților A și B:

$$F = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) + x_AF^\circ_A + x_BF^\circ_B \tag{2}$$

unde F°_A, F°_B sînt energiile libere ale componenților puri, care sînt constante în condiții de presiune și temperatură constante. Din ecuația (2) se obține:

$$F - x_AF^\circ_A - x_BF^\circ_B = RT(x_A \ln a_A + x_B \ln a_B) \tag{3}$$

Relația (3) este valabilă în cazul general. Pentru diferite tipuri de amestecuri există diferite forme particulare ale acestei ecuații.

4.7.1.1. *TIPURI DE AMESTECURI*

4.7.1.1.1. **Amestecuri ideale.** Pentru sistemele ideale, conform legii Raoult, $a_A = x_A$ și $a_B = x_B$. În acest caz, ecuația (3) devine:

$$F - x_AF^\circ_A - x_BF^\circ_B = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{4}$$

Forma variației energiei libere de amestecare F^M pentru sisteme ideale și neideale este dată în fig. 4.99.

4.7.1.1.2. **Amestecuri neideale.** În cazul amestecurilor neideale, există diverse moduri de corelație a compoziției unui sistem cu activitatea componenților săi.

4.7.1.1.3. **Amestecuri regulare.** Ipoteza de bază a acestui tip de amestec este dependența parabolică de compoziție a funcțiilor termodinamice de exces. În particular, interesează o consecință a acestei ipoteze: logaritmii coeficienților de activitate sînt direct proporționali cu temperatura:

$$RT \ln \gamma_A = \alpha x_B^2$$

$$RT \ln \gamma_B = \alpha(1 - x_B)^2 \tag{5}$$

unde α este o constantă, numită parametru de interacțiune, cu dimensiunea unei energii.

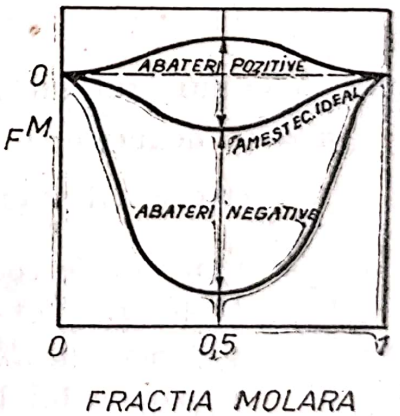


Fig. 4.99. Energia liberă de amestecare (F^M) a amestecurilor ideale și neideale. Abaterile pozitive reflectă imiscibilitatea sau tendința de imiscibilitate. Abaterile negative reflectă tendința de formare a compușilor chimici [112].

Pentru amestecurile regulare asimetrice, logaritmii coeficienților de activitate nu se pot exprima, ca în cazul precedent, ca funcții simetrice de fracțiile molare; ecuațiile care dau coeficienții de activitate ai amestecurilor regulare asimetrice sînt:

$$RT \ln \gamma_A = x_A^2 [P + Q(3 - 4x_A) + R(1 - 2x_A)(5 - 6x_A)]$$

$$RT \ln \gamma_B = x_B^2 [P + Q(1 - 4x_B) + R(1 - 2x_B)(1 - 6x_B)]$$

unde P, Q și R sînt constante cu dimensiunea unei energii.

În ambele cazuri (amestecuri simetrice și asimetrice), entropiile de amestecare sînt nule.

4.7.1.1.4. **Amestecuri subregulare.** Entalpia de exces la amestecare (căldura de amestecare) H^E este dată pentru un sistem binar $A + B$ de:

$$H^E = x_A x_B^2 + H_A^\infty + x_A^2 x_B H_B^\infty \tag{6}$$

unde $H_{A,B}^\infty$ reprezintă entalpia parțială de amestec la diluții infinite. Dacă H_A^∞ este egal cu H_B^∞, ecuația (1) este redusă la o formă parabolică identică cu cea pentru modelul strict regular.

Entalpia parțială de amestec a unui component este:

$$H^E = H_{A,B}^\infty + 2x_{A,B}(H_{B,A}^\infty - 2H_{A,B}^\infty) + x_{A,B}^2(5H_{A,B}^\infty - 4H_{A,B}^\infty) + 2x_{A,B}^3(H_{B,A}^\infty - H_{A,B}^\infty) \tag{7}$$

4.7.1.1.5. **Aproximarea cvasichimică.** Energia liberă de exces la amestecare este:

$$F = \frac{2x_A x_B NW}{\beta + 1} \tag{8}$$

unde N = numărul lui Avogadro;

w = se definește în așa fel încît energia necesară pentru a transforma o pereche AA și una BB în două perechi AA este $2\frac{w}{z}$;

Z = numărul de coordinație;

$\beta = (1 + 4x_A x_B)(\tau^2 - 1)^{1/2}$;

τ = exponent (w/ZkT)

k = constanta lui Boltzmann;

T = temperatura (°K).

În cele ce urmează se va folosi modelul amestecurilor regulare simetrice; pentru aproximări mai bune se pot folosi și celelalte modele expuse, precum și altele care nu au fost decrise aici; în acest caz dificultățile de calcul devin însă foarte mari și numărul datelor necesare crește foarte mult, ceea ce face ca în momentul de față folosirea pe scară largă a modelelor mai complicate să fie neindicată.

Scanned with OKEN Scanner

4.7.2. ABORDAREA TERMODINAMICĂ A CALCULULUI DIAGRAMELOR FAZALE

Această abordare se bazează pe lucrările lui Van Laar [115], Meijering [116] și Lawson [117].

4.7.2.1. *ECUAȚIILE VAN LAAR*

În articolele sale Van Laar [115] a dat o descriere matematică a formării eutecticelor, peritecticelor și domeniilor de imiscibilitate, precum și o ecuație a curbei spinodale. În sistemele bifazice, această descriere a fost făcută pe baza modelului amestecurilor regulare, în felul următor: faza lichidă a fost considerată ca avînd o entropie de amestec ideală și o căldură de amestec independentă de temperatură, cu dependență parabolică de compoziție.

Îm sistemele multifazice, proprietățile termodinamice ale fazelor solide sînt descrise în funcție de următoarele mărimi: entalpia de amestec (funcție dependentă parabolic de compoziție și independentă de temperatură), căldura de fuziune a componenților, punctul de fuziune și entropia de amestec (presupusă a fi ideală). Toate aceste mărimi se referă la componenții (fazelor) *stabili*.

Problema care se pune este calculul traseului curbelor liquidus și solidus ale unui sistem binar funcție de compoziția sa. Dacă două faze (în speță faza lichidă notată cu indicele „l" și faza solidă notată cu „s") sînt în echilibru, atunci trebuie îndeplinită condiția egalității potențialelor chimice ale componenților în ambele faze:

$$\mu_i^l = \mu_i^s \tag{9}$$

unde indicele i se referă la componentul i ($i = A,\ B$).

În tratarea sa, Van Laar pornește de la ideea că la solidificare ambii componenți precipită fie sub forma unui amestec policristalin (fără solubilitate reciprocă), fie sub forma unei soluții solide.

Prin definiție

$$\mu_i = H_i - TS_i \tag{10}$$

unde H, T, S au semnificațiile obișnuite în termodinamică. Se poate scrie atunci, pe baza ecuației (9)

$$\begin{aligned}(H_A^l - H_A^s) - (S_A^l - S_A^s)T = 0\\ (H_B^l - H_B^s) - (S_B^l - S_B^s)T = 0\end{aligned} \tag{11}$$

Fazele ulterioare ale calculului comportă determinarea expresiilor diferențelor $(H_i^l - H_i^s)$ și $(S_i^l - S_i^s)$.

În calculul diferenței $H_i^l - H_i^s$, Van Laar introduce ecuația Van der Waals generalizată $(p + a/v^2)(V - b) = nRT$. Van Laar presupune că această ecuație este valabilă și pentru fazele lichide și solide, iar parametrii a și b sînt independenți de temperatură. Se obține în final:

$$\begin{aligned}H_A^l - H_A^s &= \Delta H_{tA} + \alpha_A^l (x^l)^2 - \alpha_A^s (s^s)^2\\ H_B^l - H_B^s &= \Delta H_{tB} + \alpha_B^l (1 - x^l)^2 - \alpha_B^s (1 - x^s)^2\end{aligned} \tag{12}$$

unde $\Delta H_{tA,B}$ sînt căldurile de topire ale componenților puri la temperaturile respective de topire.

$$\alpha_A^{l,s} = f\left(\frac{a_A}{b_A} x^{l,s}\right)$$

$$\alpha_B^{l,s} = f\left(\frac{a_B}{b_B} 1 - x^{l,s}\right)$$

a, b = parametrii din ecuația Van der Waals.

Produsele $\alpha_A^{l,s} \cdot x^{l,s}$, $\alpha_B^{l,s}(1 - x^{l,s})$ au semnificația unor călduri de amestecare.

Pentru calculul diferențelor $(S_i^l - S_i^s)$ se iau în considerare entropiile de amestec precum și entropiile parțial-molare ale componenților sistemului și se obține mai întîi următoarea relație:

$$S_A^l - S_A^s = R\left[-\ln\frac{a_A^l}{(b_A^l)^2} + \ln\frac{a_A^s}{(b_A^s)^2}\right] - \beta_A^l(x_A^l)^2 + \beta_A^s(x_A^s)^2 - R\ln\frac{x^l}{x^s} \qquad (13)$$

unde

$$\beta_i = -\frac{1}{2}R\left(\frac{d^2}{dx^2}\ln\frac{a}{b^2}\right)_i$$

Analog pentru componentul B.

Mai departe, notînd cu $S_{tA,B}$ variația entropiei de topire a substanțelor pure la respectivele temperaturi de topire se poate scrie:

$$S_A^l - S_A^s = \Delta S_{tA} - \beta_A^l(x^l)^2 + \beta_A^s(x^s)^2 - R\ln\frac{1-x^l}{1-x^s}$$

$$S_B^l - S_B^s = \Delta S_{tB} - \beta_B^l(1-x^l)^2 + \beta_B^s(1-x^s)^2 - R\ln\frac{x^l}{x^s} \qquad (14)$$

Înlocuind în ecuațiile (11) ecuațiile (12) și (14) se obține sistemul:

$$\frac{\Delta H_{tA} + (\alpha_A^l + T\beta_A^l)(x^l)^2 - (\alpha_A^s + T\beta_A^s)(x^s)^2}{T} = \frac{\Delta H_{tA}}{T_{tA}} R\ln\frac{1-x^l}{1-x^s}$$

$$\frac{\Delta H_{tB} + (\alpha_B^l + T\beta_B^l)(1-x^l)^2 - (\alpha_B^s + T\beta_B^s)(1-x^s)^2}{T} = \frac{\Delta H_{tB}}{T_{tB}} R\ln\frac{x^l}{x^s} \qquad (15)$$

Aceste ecuații dau traseul curbei $T = T(x^s)$ cînd este cunoscută compoziția fazei lichide la echilibru pentru temperaturile considerate. Pe baza acestui sistem nu este însă posibil să se scrie x^s și x^l ca funcții explicite de temperatură. Făcînd unele ipoteze simplificatoare și pornind de la ecuațiile (15), care nu pot fi folosite practic în această formă, se obțin ecuații mai simple, care descriu anumite tipuri particulare de diagrame fazale.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, dacă $\alpha^s_{A,B}$ este foarte mare, $x^s_{A,B}$ este nul, indiferent de temperatură; acesta este cazul unui amestec eutectic cu insolubilitate completă în stare solidă. În această ipoteză se obține

$$T = T_{ti}\frac{1+\delta_i^l(1-x_i^l)}{1-\frac{RT_{ti}}{\Delta H_{ti}}\ln x_i^l} \quad \text{unde} \quad \delta_i^l = \frac{\alpha_i^l + T\beta_i^l}{\Delta H_{ti}} \tag{16}$$

Întrucît, valorile lui α și β sînt foarte greu de determinat, pentru a obține un rezultat fie și aproximativ, se recurge la ipoteza că amestecul este ideal. Atunci α și β sînt nule, δ este și el nul și rezultă:

$$x^1 = \exp\left[-\frac{\Delta H_{ti}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ti}}\right)\right] \tag{17}$$

În cazul în care și în fază solidă amestecul este ideal și solubilitatea este completă, rezultă ecuațiile:

$$\frac{1-x^s}{1-x^l} = \exp\left[\frac{\Delta H_{tA}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{tA}}\right)\right]$$
$$\frac{x^s}{x^l} = \exp\left[\frac{\Delta H_{tB}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{tB}}\right)\right] \tag{18}$$

Deoarece în general ecuațiile conțin parametri care practic nu pot fi determinați, ea nu poate fi folosită, chiar cu ipoteze simplificatoare, decît pentru deducerea ecuațiilor care descriu cazurile cele mai simple; de aceea s-au căutat alte căi pentru obținerea unor corelații între parametrii fizici și termodinamici ai unui sistem și diagrama sa fazală. Paragrafele următoare sînt o încercare de prezentare pe scurt a unora din încercările semnificative făcute în această direcție.

4.7.2.2. *ECUAȚIILE LAWSON [118]*

Lawson [117] consideră că ipoteza lui Van Laar conform căreia ecuația de stare Van de Waals este valabilă pentru fazele solide ale unui sistem nu este fondată. În tratarea lui, a considerat un sistem binar cu diagrama fazală de forma celei din fig. 4.100. Traseul simetric al curbei este un caz special, curbele de dezamestec fiind în general asimetrice [119].

Linia întreruptă din figură (linia spinodală) desparte domeniul instabil de cel stabil al amestecului. Punctul critic de dezamestec k^s se găsește atît pe curba de dezamestec, cît și pe curba spinodală.

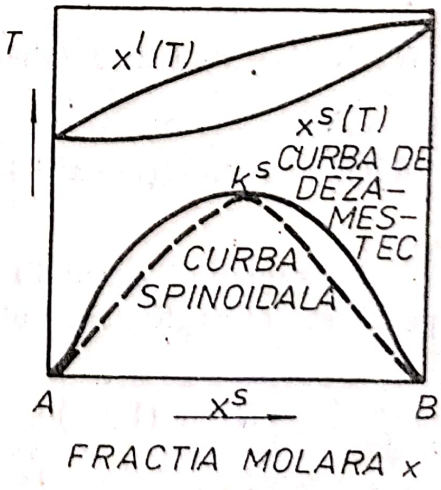


Fig. 4.100. Sistem binar cu solubilitate completă și curbă de dezamestec în faza solidă [110].

În tratarea sa, Lawson porneşte de la ecuaţia (9), introducînd o nouă mărime :

$$\mu_{AB} = x_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} = x_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \tag{19}$$

Această expresie se dezvoltă în serie Taylor la punctul critic de dezamestec k^s, punîndu-se $\frac{\partial \mu_{AB}}{\partial x_A} = 0$ (deoarece curba are un minim în acel punct) şi rezultă, neglijînd termenii de ordin superior :

$$\mu^s_{AB} = K(x_A - x^s_c)^2 + K(T - T^s_c) \tag{20}$$

Potenţialele chimice ale componenţilor puri se pot calcula din ecuaţia (19) :

$$\mu_A = \int \frac{\mu_{AB}(x_A)}{x_A} \, dx_A \; ; \; \mu_B = \int \frac{\mu_{AB}(x_B)}{x_B} \, dx_B \tag{21}$$

Înlocuind pe (20) în (21) şi integrînd pentru cazul unui amestec ideal cu curbă de dezamestecare simetrică rezultă :

$$\begin{cases} \mu^s_A = \mu^s_{AO} + 2RT^s_c(1 - x_A)^2 + RT \ln x_A \\ \mu^s_B = \mu^s_{BO} + 2RT^s_c(1 - x_A)^2 + RT \ln x_B \end{cases} \tag{22}$$

unde $\mu^s_{A,B,O}$ sînt potenţialele chimice ale substanţelor în stare pură.

În mod analog se obţin şi potenţialele chimice pentru faza lichidă. Făcînd diferenţele $\mu^l_{io} - \mu^s_{io}$ se obţin în final următoarele relaţii pentru calculul curbelor liquidus şi solidus ale unui sistem binar cu curbă de dezamestecare simetrică :

$$\begin{cases} RT \ln (1 - x^l) + 2RT^l_c(x^l)^2 + \Delta H_{tA} \dfrac{T_{tA} - T}{T_{tA}} = 2RT^s_c(x^s_s)^2 + RT \ln (1 - x^s) \\ RT \ln x^l + 2RT^l_c(1 - x^l)^2 + \Delta H_{tB} \dfrac{T_{tB} - T}{T_{tB}} = 2RT^s_c(1 - x^s)^2 + RT \ln x^s \end{cases} \tag{23}$$

Presupunînd miscibilitatea completă în faza lichidă, termenii care îl conţin pe T se pot neglija şi rezultă :

$$\begin{cases} RT \ln (1 - x^l) + \Delta H_{tA} \dfrac{T_{tA} - T}{T_{tA}} = 2RT^s_c(x^s)^2 + RT \ln (1 - x^s) \\ RT \ln x^l + \Delta H_{tB} \dfrac{T_{tB} - T}{T_{tB}} = 2RT^s_c(1 - x^s)^2 + RT \ln x^s \end{cases} \tag{24}$$

Scanned with OKEN Scanner

4.7.2.3. *POSIBILITĂȚI DE UTILIZARE ALE ECUAȚIILOR VAN LAAR – LAWSON [118, 119]*

Ecuațiile (18). respectiv (24), deși obținute pe căi diferite, sînt, în esență, identice. În ambele cazuri au fost introduse însă două ipoteze arbitrare pentru a obține o bună concordanță cu rezultatele experimentale. Astfel, problema valabilității principiilor care au stat la baza deducerilor rămîne în continuare deschisă. Cu ajutorul oricăreia din ecuațiile (18) sau (24) se pot calcula, în principiu, toate diagramele de topire ale sistemelor binare cu solubilitate completă sau parțială în stare lichidă, cu rezultate calitative foarte bune și cantitative, satisfăcătoare.

Se observă însă că în cazul ecuațiilor Van Laar, coeficienții a și b ai ecuației Van de Waals, iar în cazul ecuațiilor Lawson, temperaturile critice de dezamestec nu sînt cunoscute. Pe lîngă aceasta, ecuațiile Lawson presupun curbele de dezamestec și spinodale simetrice. Practic însă, asemenea amestecuri sînt rare. Printr-o serie de alte simplificări se poate ajunge la ecuații folosibile direct, valabile în anumite cazuri particulare.

4.7.3. SISTEME BINARE CU MISCIBILITATE TOTALĂ ÎN STARE LICHIDĂ ȘI IMISCIBILITATE COMPLETĂ ÎN STARE SOLIDĂ [113, 118]

La echilibru, în cazul a două faze, este îndeplinită condiția egalității potențialelor chimice ale componenților în cele două faze: $\mu_i^l = \mu_i^s$. Întrucît $\mu_i = \mu_{io} + l_T \ln \gamma_i x_i$ se poate scrie, la echilibru:

$$\mu_{io}^l - \mu_{io}^s + RT \ln \frac{\gamma_i^l x_i^l}{\gamma_i^l x_i^s} = 0$$

din care, considerînd că entalpia de reacție standard este egală cu căldura de topire, că numai în stare lichidă, componenții puri sînt reciproc solubili iar la solidificare de-a lungul curbei liquidus precipită un singur component pur, rezultă:

$$\ln \frac{\gamma_i^l x_i^l}{(\gamma_i^l x_i^l)} = \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta H_{ti}}{RT^2} \, dt$$

Ca stare inițială se alege cea a componenților i la temperatura lor de topire T_{ti} și se presupune că, căldurile de topire sînt independente de temperatură. Integrînd rezultă:

$$- \ln \gamma_i^l x_i^l = \frac{\Delta H_{ti}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ti}} \right) \qquad (25)$$

Această ecuație permite calculul ambelor ramuri ale curbelor liquidus ale unui sistem cu eutectic; în legătură cu aceasta trebuie făcute cîteva observații:

- Ecuația necesită cunoașterea căldurilor de topire ΔH_{ti} (în general tabelate) și a coeficienților de activitate γ_i. În cazul soluțiilor ideale $\gamma = 1$; există sisteme oxidice cu o comportare apropiată de cea ideală în domeniul de temperaturi din jurul curbei liquidus, însă pentru numeroase alte sisteme, calculul făcut cu această aproximare dă rezultate îndepărtate de cele experimen-

Scanned with OKEN Scanner

tale. În mod curent se lucrează [113, 118, 119] cu diferite aproximări ale cazului real care determină, în final, o anumită formă a dependenței dintre coeficienții de activitate, temperatură și compoziție.

● Căldurile de topire s-au presupus independente de temperatură, ceea ce este valabil numai cu aproximație. Dacă se încearcă o aproximare mai bună [168], apare necesitatea cunoașterii căldurilor specifice ale oxizilor lichizi. Acestea fiind necunoscute pînă în prezent.

4.7.4. SISTEME BINARE CU MISCIBILITATE TOTALĂ ÎN FAZĂ LICHIDĂ ȘI SOLIDĂ [164, 170]

Din ecuația (9) prin substituții adecvate rezultă pentru fiecare component ecuații de forma:

$$-S_A^l + \left(\frac{\partial \mu_A^l}{\partial x_A^l}\right)_{T,x_B} \mathrm{d}x_A^l = S_A^s + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A^s}\right)_{T,x_B} \mathrm{d}x_A^s \tag{26}$$

Substituind în continuare și integrînd, rezultă pentru fiecare conponent ecuații de forma:

$$-\ln \frac{x_A^l \gamma_A^l}{x_A^s \gamma_A^s} = \frac{\Delta H_{tA}}{R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_{tA}}\right) + \frac{\Delta C_{iPA}^{\circ}}{R}\left(\ln \frac{T_{tA}}{T} + 1 - \frac{T_{tA}}{T}\right) \tag{27}$$

unde $\Delta H_{tA} = \Delta H_{tA}^{\circ} + \int_{TtA}^{T} (C_{PA}^l - C_{PA}^s)\,\mathrm{d}T$

ΔH_{tA}° = căldura molară latentă de topire la presiune constantă a componentului A.

C_{pA}^{ls} = căldura specifică molară la presiune constantă a componentului A în stare lichidă, respectiv cristalină. Pentru integrare, în expresia lui ΔH_{tA} se consideră independentă de temperatură:

$$\Delta C_{pA}^{\circ} = C_{pA}^l - C_{pA}^s$$

Notînd cu λ_i ($i = A,\ B$) membrul drept al ecuației (27) se obține sistemul:

$$\ln \frac{x_A^l \gamma_A^l}{x_A^s \gamma_A^s} = -\lambda_A \qquad \ln \frac{x_B^l \gamma_B^l}{x_B^s \gamma_B^s} = \lambda_B$$

de unde rezultă pentru amestecuri reale:

$$x_B^l = \frac{e^{\lambda_A} \gamma_A^l \gamma_B^s - \gamma_B^s \gamma_A^s}{e^{\lambda_A} \gamma_A^l \gamma_B^s - e^{-\lambda_B} \gamma_B^l \gamma_A^s} \tag{28}$$

$$x_B^s = \frac{e^{\lambda_A} \gamma_A^l \gamma_B^l - \gamma_B^l \gamma_A^s}{e^{(\lambda_A + \lambda_B)} \gamma_A^l \gamma_B^s - \gamma_B^l \gamma_A^s}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru amestecuri ideale, ecuațiile (28) se transformă în:

$$x_B^l = \frac{e^{\lambda_A} - 1}{e^{\lambda_B} - e^{-\lambda_B}}, \qquad x_B^s = \frac{e^{\lambda_B} - 1}{e^{(\lambda_A + \lambda_B)} - 1} \tag{29}$$

Aceste ecuații pot servi la trasarea diagramelor fazale ale acestui tip de sisteme cu condiția ca punctele de fuziune și căldurile de funziune ale celor doi componenți să fie cunoscute.

În cazul amestecurilor cu temperatură de topire minimă și maximă, condiția necesară și suficientă pentru existența echilibrului este:

$$\ln \frac{\gamma_i^l}{\gamma_s^i} = \frac{\Delta H_{ti}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_i}\right) \tag{30}$$

unde $i = A,\ B$.

T_m = temperatura maximă sau minimă.

Din această ecuație rezultă că în asemenea tipuri de echilibre, minimele se produc atunci cînd soluția solidă deviază mai puțin negativ de la comportarea ideală decît soluția lichidă (fig. 4.101). Pentru maxime este valabil inversul acestei situații.

În afară de aceasta, traseul curbelor este influențat și de raportul dintre căldurile latente de fuziune ale componenților puri. Dacă ΔH_{tA} este mult mai mare decît ΔH_{tB} ambele curbe sînt concave față de axa concentrațiilor (fig. 4.102), iar dacă ΔH_{tA} este mult mai mic decît AH_{tB}, ambele curbe sînt convexe. O comparare vizuală a diagramelor experimentale și ideale nu dă informații precise asupra abaterilor de la idealitate. Pentru a le obține se recurge la o prelucrare a ecuației (30). Pentru un amestec regulat atît în fază lichidă cît și în fază solidă, $RT \ln \gamma_A^s = \beta'(x_B^S)^2$ și $RT \ln \gamma_A^l = \alpha'(x_B^l)^2$ unde β' și α' = constante.

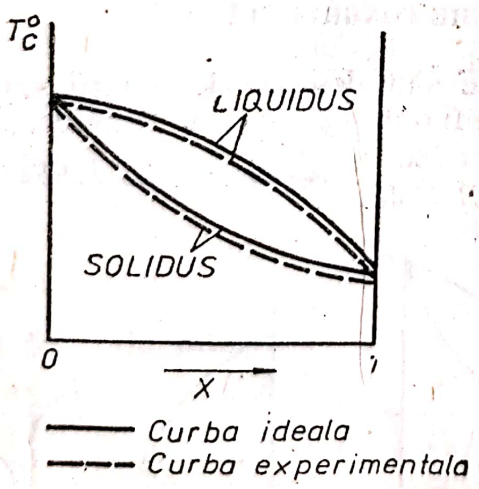


Fig. 4.101. Sistem ideal și sistem cu minim al temperaturii de fuziune [113].

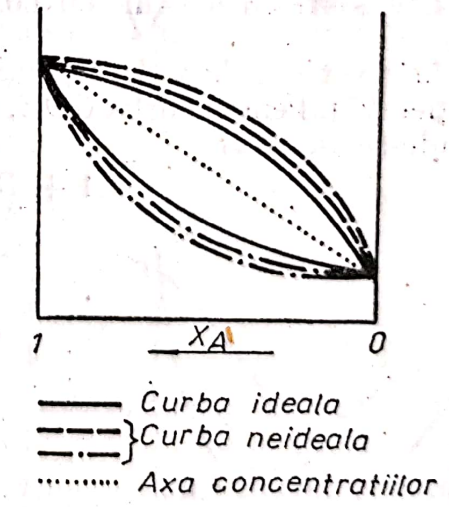


Fig. 4.102. Influența raportului dintre căldurile de fuziune ale componenților puri asupra traseului curbelor de echilibru fazal [120].

Ecuaţia (26) se poate scrie:

$$RT \ln \frac{\gamma_A^l}{\gamma_A^s} = \alpha'(x_B^l)^2 + \beta'(x_B^s)^2$$

în continuare:

$$\frac{(x_B^l)^2}{T \ln (\gamma_A^l/\gamma_A^s)} = \frac{\beta'}{\alpha'} \frac{(x_B^s)^2}{T \ln (\gamma_A^l/\gamma_A^s)} + \frac{R}{\alpha'} \tag{31}$$

În această ecuaţie $\ln \frac{\gamma_A^l}{\gamma_A^s}$ poate fi determinat din ecuaţia (27); aceasta poate fi folosită ca test al comportării regulare a unui amestec şi anume: în cazul în care amestecul este regular, dacă ecuaţia (31) se reprezintă în coordonate:

$$\text{(ordonată)} \quad \frac{(x_B^l)^2}{T \ln (\gamma_A^l/\gamma_A^s)} \quad \text{şi} \quad \frac{(x_B^s)^2}{T \ln (\gamma_A^l/\gamma_A^s)} \quad \text{(abscisă)}$$

se obţine o dreaptă.

4.7.5. SISTEME BINARE CU MISCIBILITATE PARŢIALĂ ÎN FAZĂ SOLIDĂ [113]

Curbele liquidus şi solidus vor fi descrise şi în acest caz (vezi fig. 4.103) din ecuaţia (27). Se impune o condiţie suplimentară: pentru o anumită compoziţie a lichidului la o anumită temperatură există două compoziţii ale fazei solide care pot fi în echilibru cu faza lichidă. Din ecuaţia (27) rezultă:

$$\begin{aligned} (x_A^s)_D (\gamma_A^s)_D &= (x_A^s)_E (\gamma_A^s)_E \\ (x_B^s)_D (\gamma_B^s)_D &= (x_B^s)_E (\gamma_B^s)_E \end{aligned} \tag{32}$$

4.7.6. SISTEME BINARE CU COMPUS CU TOPIRE CONGRUENTĂ

În acest caz (fig. 4.104), curbele AC, BE sînt descrise de ecuaţii similare ecuaţiei (27). Pentru curba CDE, ecuaţia poate fi obţinută în felul următor, considerîndu-se reacţia:

$$A + B \rightleftharpoons AB \rightarrow AB \text{ (solid)} \tag{33}$$

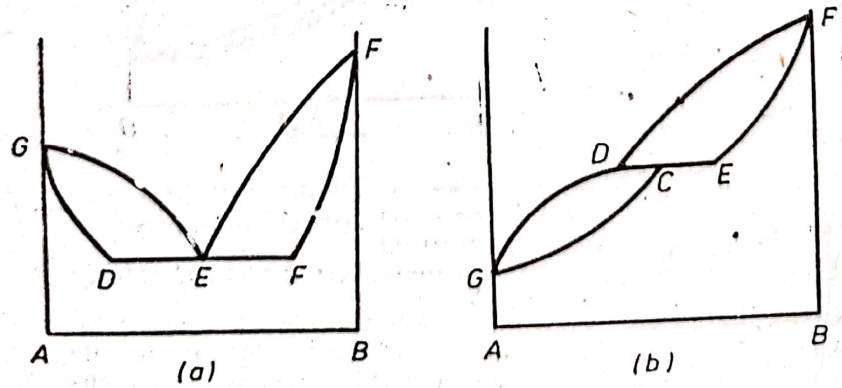


Fig. 4.103. Sisteme binare cu miscibilitate parţial în fază solidă; a — sistem cu eutectic, b — sistem cu peritectic [120].

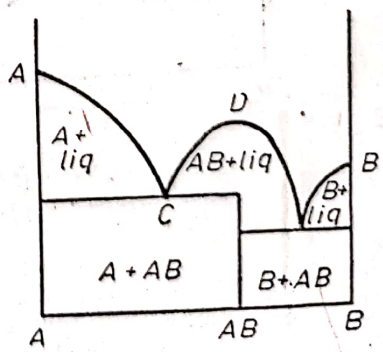


Fig. 4.104. Sistem binar cu compus cu topire congruentă [113].

În amestec există x_1 moli de component A și x_2 moli de component B ($x_1 + x_2 = 1$). Numărul de moli de AB este x; fracțiile molare ale celor trei compuși vor fi

$$x_A = \frac{x_1 - x}{1 - x}; \quad x_B = \frac{x_2 - x}{1 - x}; \quad x_{AB} = \frac{x}{1 - x}$$

Pentru reacția globală condiția de echilibru este:

$$\mu^s_{AB} = \mu^l_{AB} = \mu^l_A + \mu^l_B \qquad d\mu^s_{AB} = d\mu^l_{AB} = d\mu^l_A + d\mu^l_B$$

Deoarece $dp = 0$ (presiunea este presiunea atmosferică):

$$-S^s_{AB}\,dT = \left[-S^l_A dT + \sum\left(\frac{\partial \mu^l_A}{\partial x^l_i}\right)_{T,\,x_i,\,l} dx^l_i\right] + \left[-S^l_B\,dT + \Sigma\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x^l_i}\right)_{T,xi,l} dx^l_i\right] \quad (34)$$

Pentru amestec ideal se obține:

$$S^l_A + S^l_B - S^s_{AB} = -RT(d\ln x^l_A + d\ln x^l_B) = \frac{\Delta H_t}{T}$$

ΔH_t este căldura de fuziune a lui AB în cazul ipotetic în care nu are loc disocierea sa. Pe de altă parte, constanta de echilibru a primului stadiu al reacției este, pentru un sistem ideal;

$$k = \frac{x_{AB}}{x_A x_B}.$$

iar $\dfrac{d\ln k}{dT} = \dfrac{\Delta H_t}{RT^2}$

unde ΔH = căldura de formare a lui AB în fază lichidă.
Din ultimele două ecuații rezultă:

$$\frac{d\ln x_{AB}}{dT} = \frac{d\ln x_A}{dT} = \frac{d\ln x_B}{dT} = \frac{\Delta H_t}{RT^2} \quad (35)$$

Combinînd ecuațiile (34) cu (35) rezultă:

$$\frac{d\ln x^l_A\, x^2_B}{dT} = \frac{\Delta H_t}{RT^2}$$

care dau prin integrare:

$$\frac{\Delta H_t}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right) = -\ln x^l_A\, x^l_B + \ln (x_A)^l_c (x^l_B)_c \quad (36)$$

ecuație care descrie curba CDE. În această ecuație T_c este punctul de topire congruentă, iar indicele C notează fracția molară corespunzătoare cazului în care compusul topit ar fi asociat; dacă compusul este complet disociat, $(x^l_A)_c$ și $(x^l_B)_c$ pot fi înlocuiți cu fracțiile molare stoechiometrice.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă nu există o disociere în fază lichidă a compusului, punctul de fuziune congruentă va corespunde unui punct de fuziune ipotetic (T_0), nereprezentat în figură, iar diagrama fazală va avea un maxim pronunţat. Dacă în faza lichidă are loc disocierea compusului, atunci produşii de disociere scad fracţia molară de disociere a solutului şi curba este aplatizată. Deci, aplatizarea maximului curbei *CDE* constituie un indiciu al gradului de disociere în faza lichidă.

4.7.7. ABORDAREA STRUCTURALĂ A CALCULULUI DIAGRAMELOR FAZALE

O mare parte a lucrărilor care se ocupă cu problema calculului diagramelor fazale urmăresc obţinerea unor aproximări mai bune ale proprietăţilor de amestec reprezentate în ecuaţiile lui Van Laar [121]. Celorlalţi termeni li s-a acordat o atenţie mai mică. Pentru calculul echilibrelor fazale este necesară cunoaşterea căldurilor şi temperaturilor de fuziune atît pentru formele stabile cît şi pentru formele instabile; însă, pînă acum aceste constante nu sînt determinate decît pentru forme stabile. Dacă ar fi posibil să se calculeze stabilitatea relativă a diverselor forme cristalografice ale componenţilor puri, atunci dificultăţile majore ale calculării diagramelor, fazele, pornind de la constante fizice de material, ar fi depăşite. Pînă în momentul de faţă în literatură nu există date asupra unei abordări din acest punct de vedere al sistemelor oxidice.

4.7.8. COMPARAŢIE ÎNTRE DIAGRAMELE CALCULATE ŞI CELE EXPERIMENTALE

4.7.8.1. *DIAGRAME CALCULATE CONFORM METODEI TERMODINAMICE*

Pentru calcule se vor folosi datele din tabelul 4.1.

Tabelul 4.1

Temperaturile şi căldurile de fuziune ale unor oxizi

Oxid	Temperatura de fuziune		Căldura de fuziune
	°C	K	cal/mol
Al_2O_3	2034	2307	26000
MgO	2800	3073	18500
	2682	2955	
BeO	2570	2843	17000
	2460	2733	
ZrO_2	2715	2988	20800
UO_2	2878	3151	17900
ThO_2	3311	3584	21400
TiO_2	1840	2113	11400

Scanned with OKEN Scanner

Se va examina cazul sistemului ZrO_2—ThO_2; moleculele care alcătuiesc amestecul au acelaşi număr de atomi şi dimensiuni aproximativ identice.

Pentru calcul, Reichelt şi Gross [118] au folosit o relaţie de forma ecuaţiei (29) în care au introdus valorile din tabelul 4.1. Deoarece diagrama fazală experimentală dată de Ruff şi colab. (vezi fig. 4.105) indică un punct de topire al ThO_2 mai mic cu circa 240 °C decît cel din tabelul 4.1. (tabelul este alcătuit pe baza unor date mai recente), această diferenţă a fost atribuită de către Reichelt şi Gross unor inexactităţi experimentale; pentru calcul s-au folosit ambele valori.

Curbele calculate sînt mai apropiate între ele decît cele măsurate, deci miscibilitatea nu este ideală. Cu cît căldura de amestec a sistemului este mai mare cu atît curbele măsurate sînt mai distanţate de cele calculate pentru un amestec ideal.

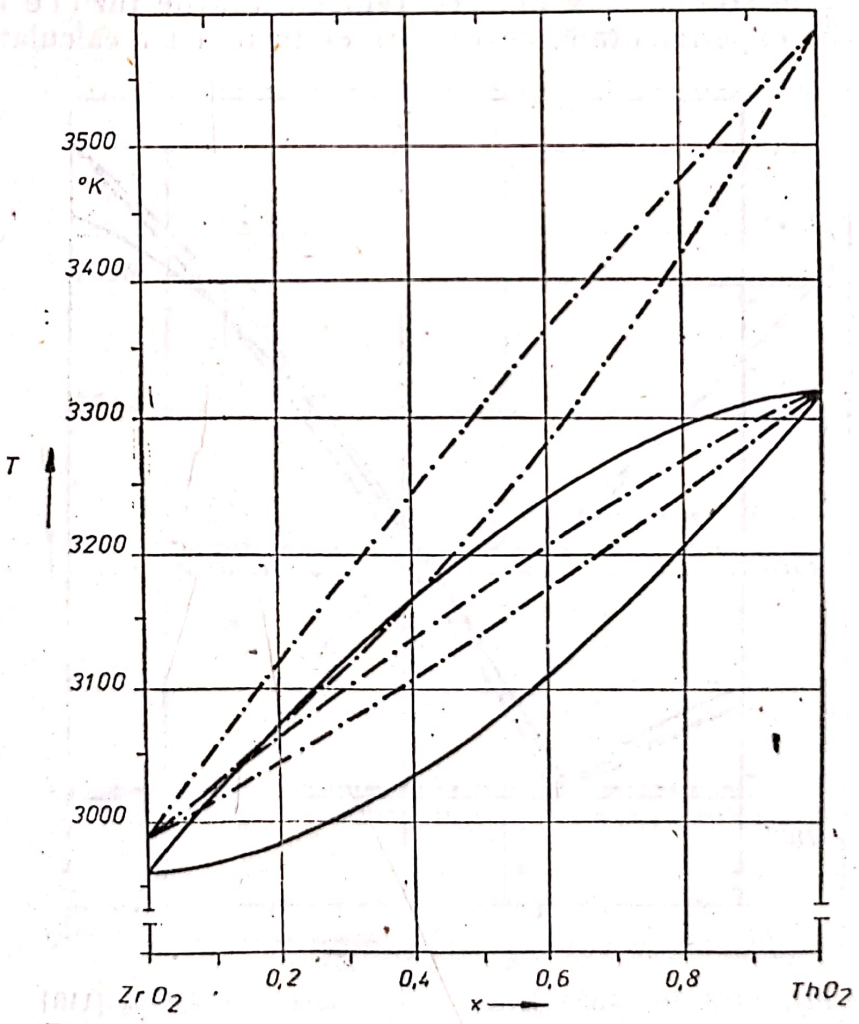


Fig. 4.105. Diagrama fazală a sistemului ZrO_2—ThO_2 [118], după Ruff şi colaboratorii — — — — — — calculat cu ecuaţia (25) - - - - - - - - - - - -

a) Sisteme cu eutectic. Reichelt și Gross [118] au calculat curba liquidus a sistemului folosind ecuația (25) cu datele din tabelul 4.1, considerînd că în faza lichidă miscibilitatea este ideală.

Eppstein și Howland au folosit o ecuație de același tip, făcînd aproximarea:

$$AH_{ii} = N_1 RT_{ii} \qquad (37)$$

unde N este numărul atomilor din molecula componentului i (în care $i =$ $= Al_2O_3$, UO_2). fig. 4.106.

Între curbele experimentale și teoretice se observă o bună concordanță, cu excepția abaterii mari de la începutul curbei liquidus pe porțiunea bogată în UO_2.

În sistemul $MgO - UO_2$ (fig. 4.107) se obține o concordanță bună între curbele teoretice și experimentale pe ramura bogată în UO_2 și mai puțin bună pe ramura bogată în MgO.

b) Sisteme cu peritectic. Reichelt și Gross [118] calculează curba liquidus a sistemului $TiO_2 - Al_2O_3$ (fig. 4.108) cu ajutorul ecuației (25) aplicate pentru fiecare dintre ramurile curbei. Trebuie luat în considerare și faptul că în sistem apare o combinație stabilă la $x = 0{,}56$. Temperatura de fuziune a compusului s-a luat din curba experimentală, iar căldura de fuziune s-a calculat prin aproxi-

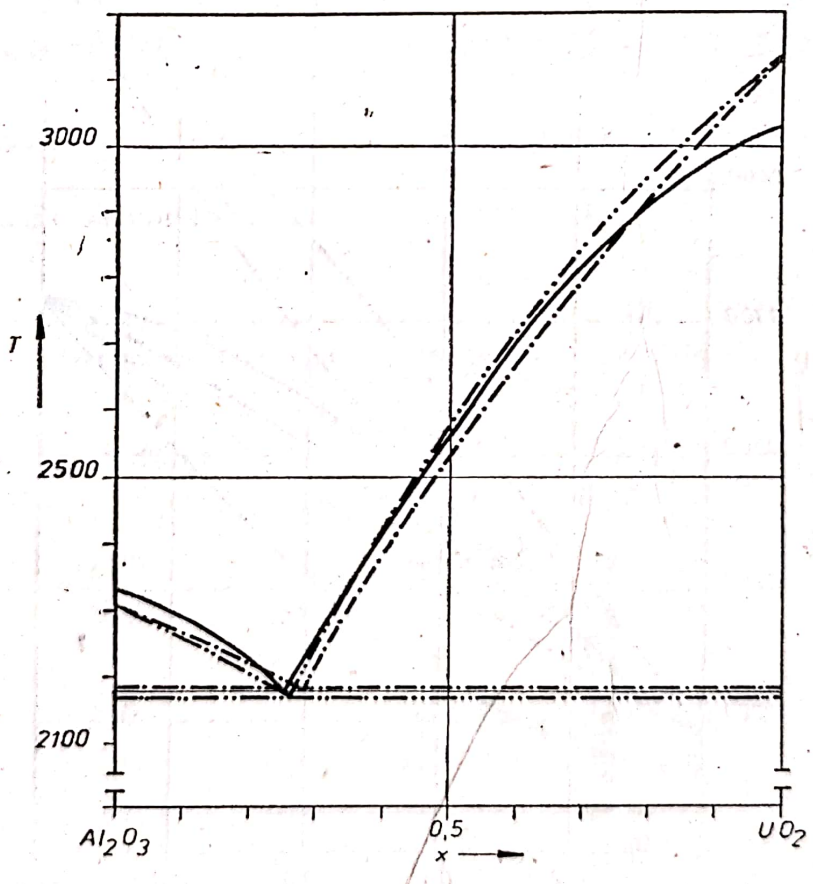


Fig. 4.106. Diagrama fazală a sistemului $Al_2O_3 - UO_2$ [118]
- - - - - - - - - - după Budmikov și colaboratorii
— · — · — · — calculată cu ecuația (25)
— · · — · · — · · calculat de Eppstein și Stiroland.

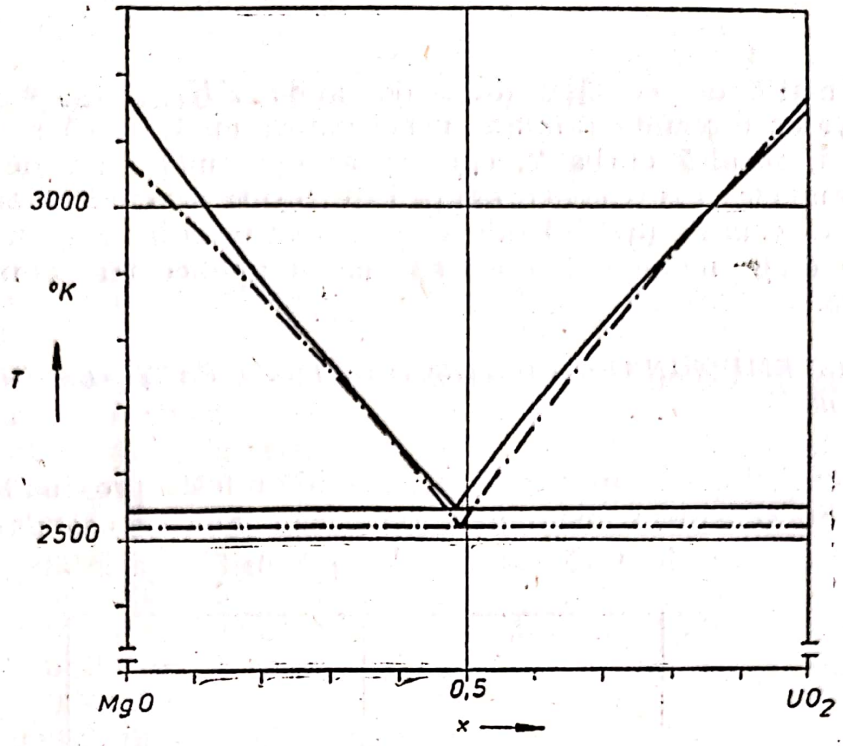


Fig. 4.107. Diagrama fazală a sistemului $MgO—UO_2$ [118]
- - - - - - - - - - după Budmikov și colaboratorii
—.—.—.—. calculat cu ecuația (25).

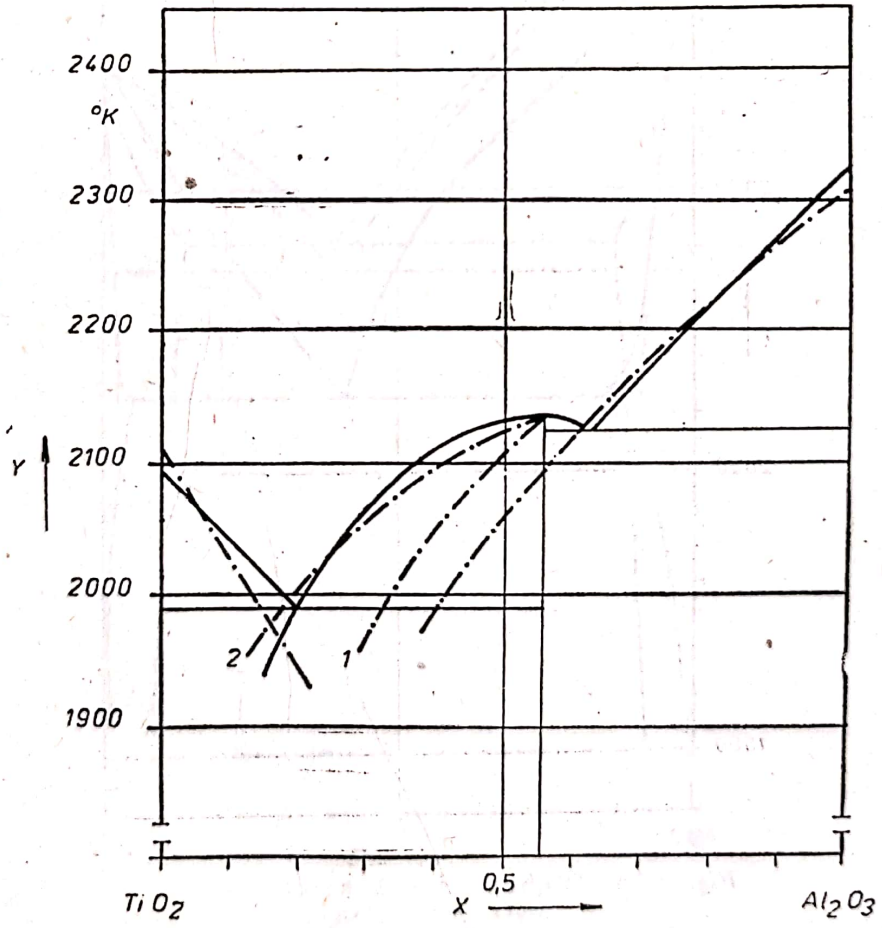


Fig. 4.108. Diagrama fazală a sistemului $TiO_2—Al_2O_3$ [118]
- - - - - - - - - - după Lang și colaboratorii
—.—.—.—. calculat cu ecuația (25).

marea exprimată de ecuaţia (37), de unde $AH_{t\ combinaţie} = 34.000$ cal/mol. Cu această valoare rezultă ramura curbei notată cu 1. Dacă se consideră dublul acestei valori, rezultă curba 2, care se apropie mai mult de curba reală. Se vede că în ambele cazuri concordanţa este totuşi nesatisfăcătoare.

Rezultă că ecuaţia (37) introduce erori prea mari în cazul în care este folosită la calcularea diagramelor fazale ale sistemelor oxidice mai complicate.

4.7.8.4. *SISTEME BINARE CU MISCIBILITATE PARŢIALĂ ÎN STARE SOLIDĂ [118]*

Traseul curbei de dezamestec în fază solidă a fost aproximat prin linii drepte (fig. 4.109). Se consideră sistemul MgO—BeO. Pentru calcularea temperaturii critice de dezamestec în fază solidă T_c^s s-a folosit ecuaţia (38), valabilă numai

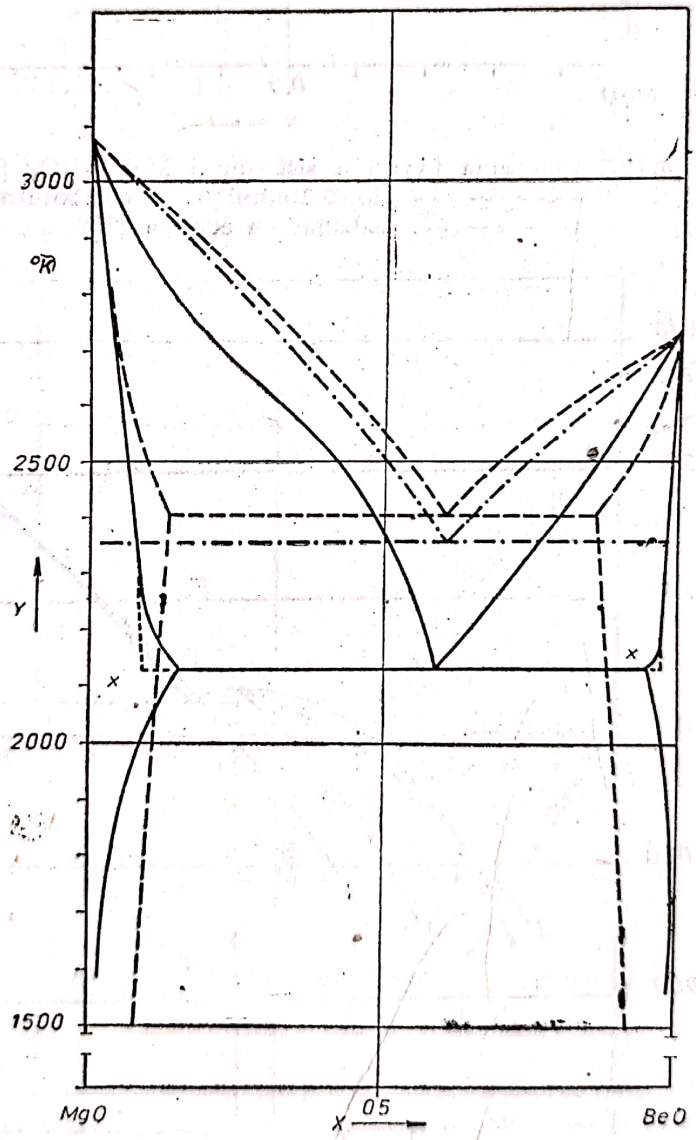


Fig. 4.109. Diagrama fazală a sistemului MgO—BeO [118]
- - - - - - - - - - experimentală
— — — — — — calculat cu ecuaţia (23) cu T_c^s 3120 °K
— · — · — · — calculat cu ecuaţia (25).

pentru sisteme cu curbă de dezamestecare simetrică:

$$T_e^s = \frac{1}{2} \frac{T_e}{1 - 2x_a^s} \ln \frac{1 - x_a^s}{x_a^s} \tag{38}$$

unde T_e^s = temperatura eutecticului sistemului și x_a^s = fracția molară de compus A la eutectic.

Pentru calcularea lui x_a^s s-a făcut medierea valorilor lui x_a^s și x_b^s obținute din curba liquidus, cu ramurile aproximate prin drepte.

Calculul făcut în acest sistem cu ecuația (23) dă o temperatură eutectică cu peste 300° peste cea măsurată. Dacă se folosește ecuația (25) se obține o temperatură eutectică mai apropiată de cea reală. Concentrația eutecticului este destul de bine redată de curba calculată.

În momentul de față echilibrele fazale nu pot fi calculate cu exactitate pe baza ecuațiilor teoretice; calculul permite însă, cu ajutorul unui număr redus de determinări experimentale stabilirea suficient de precisă a diagramelor de echilibru fazal. [119—123].

Deoarece calculul diagramelor permite o estimare rapidă pe baza unui număr redus de determinări experimentale a rezultatelor introducerii de noi componenți în sistem, el poate deveni un auxiliar important în obținerea de noi materiale compozite integrate structural (ceramică, lianți, materiale metalice etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Partea a II-a

APLICAŢII

Capitolul V

SISTEMELE OXIDICE

5.1. *SILICEA ŞI ALUMINA*

5.1.1. SILICEA

Bioxidul de siliciu este foarte răspîndit în natură ca rocă de cuarţ şi calcedonie, de asemenea, ca mineral consituent în multe roci eruptive şi metamorfice. În unele roci vulcanice se recunoaşte drept constituent mineralogic cristobalitul. Sînt semnalate roci alcătuite din sticlă de silice. Bioxidul de siliciu amorf se găseşte în unele cenuşi vulcanice, în cuartite, în argile, bentonite, diatomit etc.

5.1.2. SISTEMUL SiO_2

Bioxidul de siliciu prezintă 11 stări polimorfe: β-cuarţ; α-cuarţ; γ-tridimit; β-tridimit; α-tridimit; β-cristobalit; α-cristobalit, coesit, stisovit, keatit, silice fibroasă (silice W). Caracterizarea formelor cristaline ale stărilor polimorfe ale silicei este dată în tabelul 5.1.

Cristalizarea formelor cristaline ale SiO_2 *Tabelul 5.1*

Formele polimorfe ale SiO_2	Sistemul cristalin	Greutatea specifică g/cm³	Indicii de refracţie		Punctul de fuziune
			n_G	n_D	
β-cuarţ	trigonal	2,65	1,544	1,553	
α-cuarţ	hexagonal	2,66	1,530	1,540	1580 °C
γ-tridimit	rombic	2,30	1,469	1,473	
β-tridimit	trigonal	2,30			
α-tridimit	hexagonal	2,30			1670 °C
β-cristobalit	tetragonal	2,32	1,484	1,487	
α-cristobalit	cubic	2,21	1,47		1713 °C
Coesit	monoclin	3,01	1,599	1,604	—
Stisovit	—	4,28	—	—	—
Keatit	tetragonal	2,50	1,513	1,522	—
Silice fibroasă (silice *W*)	rombic	1,98	—	—	—
Sticla de silice	—	2,20	1,458		

Scanned with OKEN Scanner

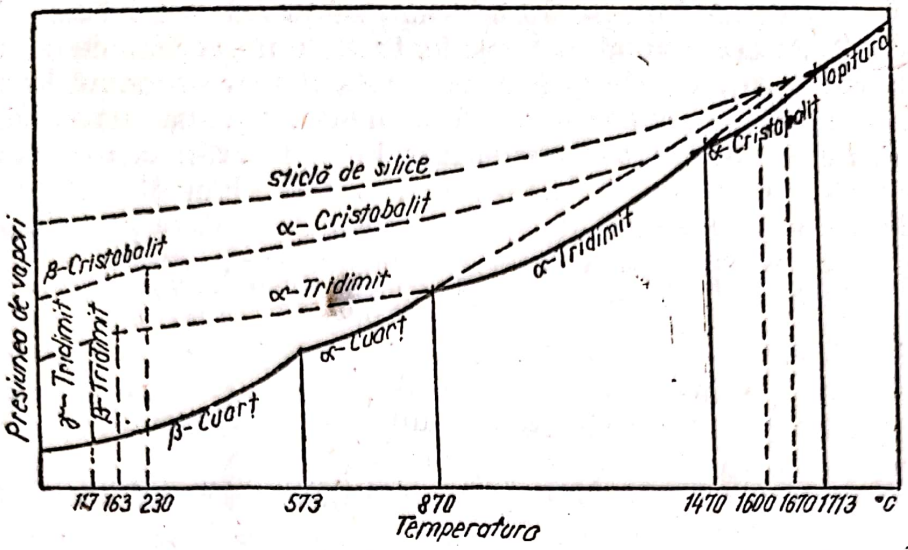


Fig. 5.1. Echilibrele termice ale sistemului SiO_2 — Fenner [124].

Relațiile de echilibru termic ale sistemului SiO_2 sînt reprezentate în diagrama din fig. 5.1. [124].

Transformările polimorfe au loc după cum urmează:

$$\beta\text{-cuarț} \overset{575°C}{\rightleftarrows} \alpha\text{-cuarț} \overset{870°C}{\rightleftarrows} \alpha\text{-tridimit} \overset{1470°C}{\rightleftarrows} \alpha\text{-cristobalit} \overset{1713°C}{\rightleftarrows} \text{liq}$$

Prin răcirea bruscă a α-tridimitului, acesta se menține la temperaturi sub 870 °C, iar la temperaturi mai coborîte, trece în formele de temperatură joasă:

$$\alpha\text{-tridimit} \overset{163°C}{\rightleftarrows} \beta\text{-tridimit} \overset{117°C}{\rightleftarrows} \gamma\text{-tridimit}$$

Prin răcirea bruscă a α-cristobalitului, acesta se stabilizează sub 1470 °C, iar la temperatura joasă are loc transformarea:

$$\alpha\text{-cristobalit} \overset{180-270°C}{\rightleftarrows} \beta\text{-cristobalit}$$

Cuarțul. Transformarea $\beta\text{-cuarț} \overset{575°C}{\rightleftarrows} \alpha\text{-cuarț}$ se face cu ușurință; ea a fost pusă în evidență prin discontinuitățile variației diferitelor proprietăți. Astfel, apar salturi în variația coeficientului de dilatație (fig. 5.2) [125], de asemenea, în variația indicilor de refracție (fig. 5.3) [126] etc, care confirmă punctul de

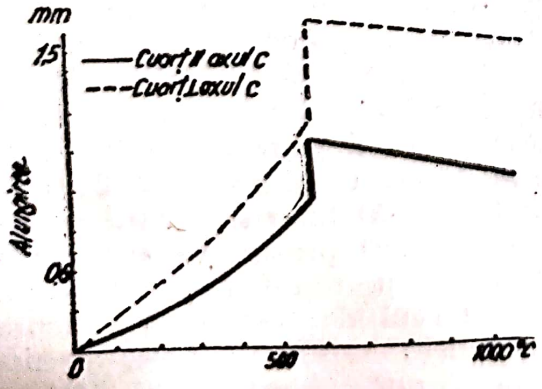


Fig. 5.2. Dilatația termică a cuarțului. Le Chatelier [125].

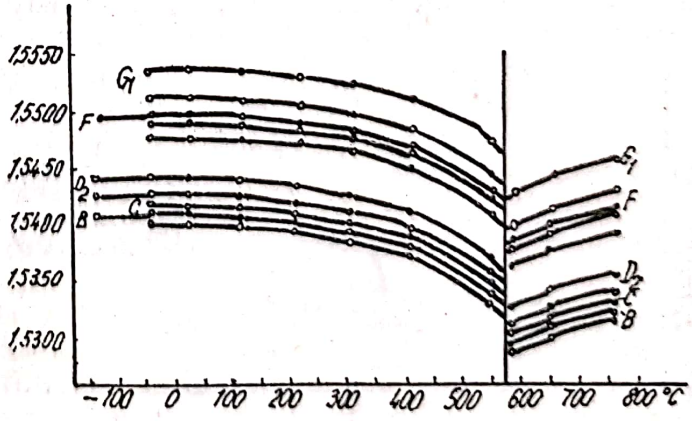


Fig. 5.3. Variația indicelui de refracție la punctul de transformare a cuarțului. Rinne, Kalb [126].

transformare la 575 °C. Căldura de transformare este 7,8 cal/g. Punctul de transformare la 575 °C variază cu cîteva grade la anumite cristale, ca de exemplu la cristalele foarte fin măcinate şi la cristalele calcinate repetat la temperaturi ridicate. Aceasta arată că, prin astfel de tratamente, reţeaua cuarţului este deranjată în echilibrul ei structural; apar defecte de structură, ceea ce face ca transformarea să se facă mai repede. Adiţia izomorfă a unor elemente străine în reţeaua de cuarţ, ca de exemplu B_2O_3, P_2O_5 are efect de activitate a transformărilor, aşa cum este cazul ametistelor din natură. Se consideră că abaterile de la punctul fix de transformare sînt datorate unui „histeresis" structural.

Tridimitul. Transformarea

$$\alpha\text{-tridimit} \overset{163^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta\text{-tridimit} \overset{117^\circ C}{\rightleftharpoons} \gamma\text{-tridimit}$$

decurge uşor şi cu viteză mare. Deosebirile structurale în special între β şi γ tridimit sînt neînsemnate.

Studiile lui Flörke argumentează că tridimitul nu este o stare polimorfă propriu-zisă a SiO_2. Cristale de tridimit se formează numai în prezenţa mineralizatorilor (exemplu impurităţi de NaO_2). Aşezînd o pastilă de tridimit (cu impurităţi) între doi electrozi la 800 V la 1 200—1 350 °C, se constată că ionii din impurităţi electrolizează la catod şi acolo, roentgenografic se identifică tridimitul; la anod ionii din impuritate dispar şi acolo se identifică cristobalitul pur. Se admite că, tridimitul nu se formează decît în prezenţa mineralizatorilor şi că, în stare pură nu există. De aici se deduce că, tridimitul nu este o stare polimorfă propriu-zisă a silicei pure, ci o soluţie solidă, adică un cristal mixt al unei serii izomorfe.

Cristobalitul. Transformarea α-cristobalit $\overset{180-270^\circ C}{\rightleftharpoons}$ β-cristobalit nu are loc la un punct fix de temperatură; temperatura medie de transformare este circa 230 °C, variind în raport cu natura probei de la care se pleacă, cuarţ cristalin, respectiv amorf, şi după viteza de răcire a probei.

Procesul de transformare a cristobalitului în funcţie de viteza de răcire este diferit, datorită conformării reţelei sale cristaline.

Aceasta face să se admită existenţa α-cristobalitului cu reţea ordonată sau cu reţea cu defecte (lacunară). Experimental, reţeaua ordonată sau cu defecte se recunoaşte prin: analiza roentgenografică cantitativă; în ambele cazuri se obţin roentgenograme cu aceleaşi linii de difracţie, dar cu intensităţi pronunţate la cristobalitul cu reţea ordonată şi intensităţi slabe, la cel lacunar; — analiza dilatometrică (fig. 5.4) [127], arată cristobalitul cu reţea ordonată, prezintă efectul dilatometric la temperatură ridicată, cu interval mic de transformare ($U = 270° - 260° = 10°$), şi histerezis mare, adică decalajul transformării la regim de încălzire faţă de cel de răcire ($\Delta = 270° - 240° = 30°$); cristobalitul cu reţea lacunară prezintă efectul dilatometric la temperatură scăzută, cu interval de transformare mare ($U = 210° - 170° = 40°$), şi histerezis mic ($\Delta = 210° - 200° = 10°$).

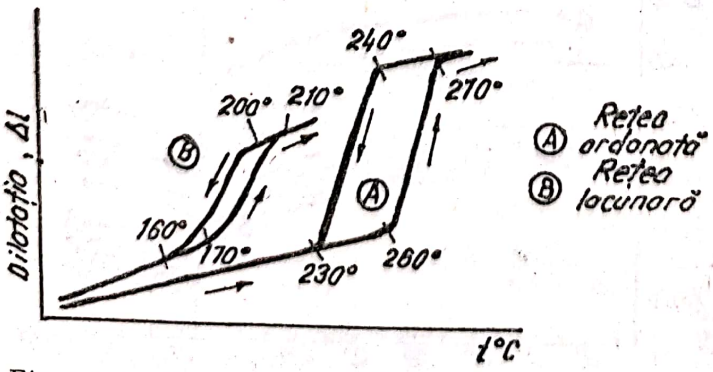


Fig. 5.4. Analiza dilatometrică privind anomalia transformării polimorfe a cristobalitului. Flörke [127].

În multe minerale naturale ca opale, cuarțite, roci eruptive, cum și în masele ceramice și sticlele tehnice devitrifiate, se regăsește α-cristobalitul la temperatura ordinară; aceasta se explică prin faptul că, datorită subrăcirii topiturilor și sub influența tensiunilor sub care se găsesc cristalele incorporate în sticlă, α-cristobalitul se menține la temperaturi joase, respectîndu-se regula treptelor de energie.

Transformările α-cuarț ⇌ α-tridimit ⇌ α-cristobalit.

Transformarea α-cuarț $\overset{870°C}{\rightleftharpoons}$ α-tridimit este o transformare foarte dificilă, datorită deosebirii mari între cele două rețele cristaline; pentru a pune în evidență această deosebire menționăm creșterea mare de volum, atingînd 14% la temperatura de transformare. Transformarea nu este totală nici la supraîncălzire; mineralizatorii ajută transformarea; acceleratorii de transformare sînt wolframatul de sodiu, acidul fosforic, silicatul de sodiu etc. Mineralizatorul se încorporează izomorf și prin aceasta dislocă rețeaua și formează rețele cu defecte de structură, ceea ce contribuie la regruparea în noua rețea.

Transformarea α-tridimit $\overset{1470°C}{\rightleftharpoons}$ α-cristobalit este de asemenea o reacție dificilă care necesită un timp lung de expunere, îndeosebi la cristalele pure; reacția este mai rapidă sub influența mineralizatorilor. La trecerea din tridimit în cristobalit, tetraedrele $[SiO_4)^{-4}$ se rotesc după axa [111]; rearanjarea în noua poziție a tetraedrelor în rețea este cauza inerției reacției de transformare.

Temperatura de topire a diferitelor forme cristaline, așa cum indică diagrama sistemului SiO_2, este diferită: α-cristobalit are punctul de topire $T_f^\circ = 1713°C \pm 5°C$, după unii 1724°C α-tridimit $T_f^\circ = 1670°C \pm 10°C$, α-cuarț $T_f^\circ = 1580°C$.

Diagrama de echilibru a sistemului SiO_2 indică criteriile, în funcție de care se stabilește tratamentul termic pentru a obține o anumită formă polimorfă. Astfel, transformarea directă din β-cuarț în β-cristobalit nu se poate face. Pentru ca transformarea să fie posibilă, trebuie ca, prin tratament de încălzire lentă, să fie parcursă seria de transformări: β-cuarț → α-cuarț → α-tridimit → α-cristobalit, după care trebuie să urmeze un tratament de răcire rapidă a α-cristobalitului pentru a împiedica transformarea inversă a acestuia în tridimit; cînd temperatura ajunge în jurul a 300°C trebuie să urmeze o răcire lentă, pentru a obține reacția: α-cristobalit → β-cristobalit.

Metacristobalitul. Transformările polimorfe în cadrul sistemului SiO_2 prezintă aspecte mai complexe, datorită întîrzierii transformării α-cuarț → α-tridimit. Inerția acestei transformări, în cazul unei încălziri rapide, face ca α-cuarțul să rămînă netransformat (supraîncălzire) pînă la temperatura de 1250°C. La această temperatură, rețeaua cristalină a α-cuarțului suferă deformări importante, marcînd o desfacere treptată. Această rețea dezagregată a cuarțului poartă numele de *metacristobalit*. La microscop se observă, cristalele de cuarț care încep să fisureze; în fisurile de clivaj apare o substanță pulverulentă, optic izotropă. Pe măsură ce temperatura și timpul de încălzire cresc, fisurarea cristalului de cuarț progresează și substanța pulverulentă amorfă este din ce în ce mai abundentă. La sfîrșit, rămîn mici resturi (relicve) de α-cuarț, predominînd *metacristobalitul izotrop*.

Metacristobalitul reprezintă starea metastabilă de desfacere a rețelei de cuarț. Prin ridicarea temperaturii peste 1250°C, din această rețea dezagregată începe să se formeze α-tridimit sau α-cristobalit. Cristobalitizarea este în acest caz ușurată, putîndu-se efectua chiar sub temperatura de echilibru de 1470°C, conform regulii treptelor de energie.

Scanned with OKEN Scanner

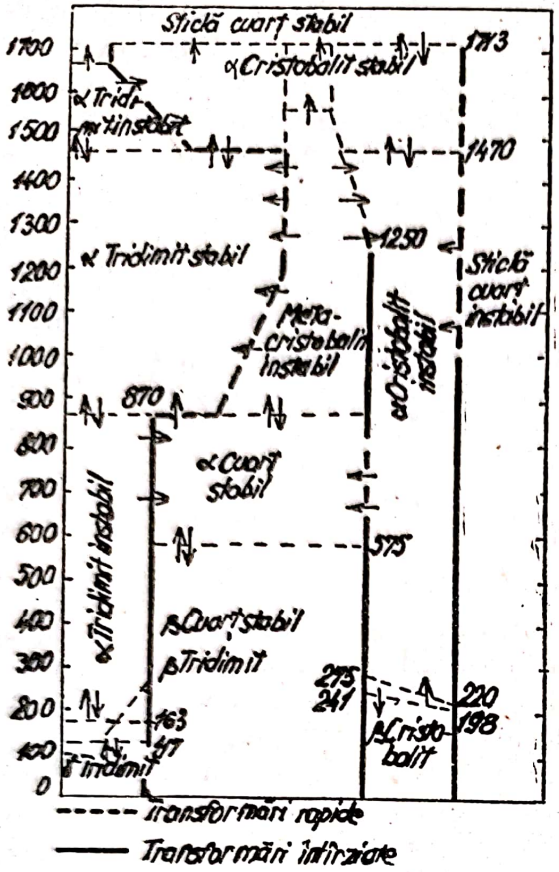


Fig. 5.5. Reacțiile la supraîncălzire și tratament termic la sistemul SiO_2. Dowell [128].

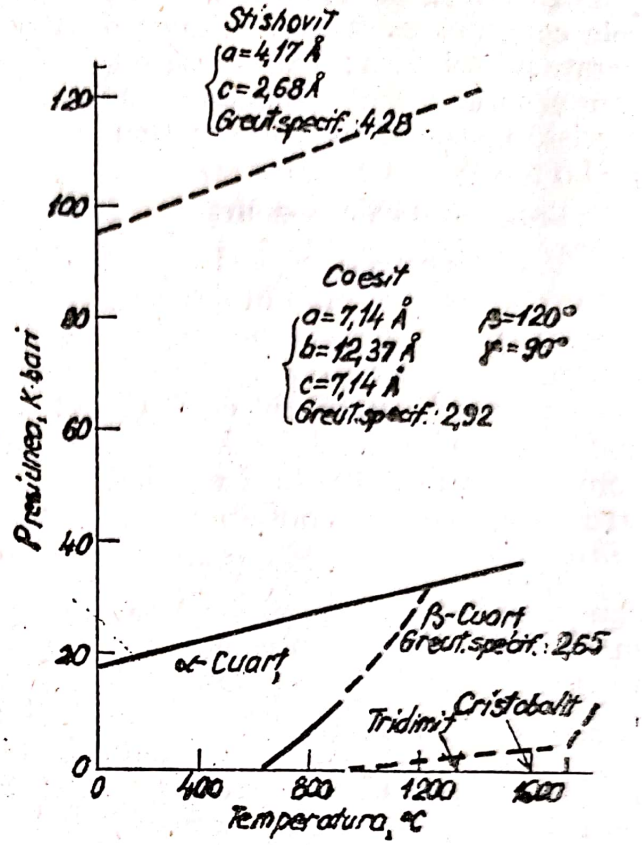


Fig. 5.6. Diagrama de stare presiune-temperatură a sistemului SiO_2. Rooymans [129].

La silicații tehnici, cum este cazul refractarelor silica, al căror proces tehnologic este caracterizat printr-o încălzire rapidă, metacristobalitul este frecvent identificat și joacă un rol important. Ținînd seama de fenomenele de subrăcire și de supraîncălzire, diagrama (fig. 5.5) [128] permite o interpretare corectă a tratamentelor, termice la sistemul SiO_2. Se obsearvă că, fazele instabile, fie prin subrăcire fie prin supraîncălzire, pot da reacții ireversibile, spre deosebire de reacțiile de echilibru care sînt reversibile. Asftel reacțiile:

$$\alpha\text{-cuarț} \rightarrow \text{metacristobalit} \rightarrow \alpha\text{-cristobalit},$$

$$\alpha\text{-cuarț} \rightarrow \text{metacristobalit} \rightarrow \alpha\text{-tridimit},$$

sînt reacții ireversibile.

Coesitul. Coesitul este o stare polimorfă a SiO_2 de presiune ridicată. Se obține din metasilicat de sodiu $Na_2O \cdot SiO_2$ și fosfat diamonic la 750 °C și presiune de 35 000 at. Coordinează tot în grupe $[SiO_4]^{-4}$ ca și cuarțul.

Stișovitul. Acesta este tot o stare polimorfă de presiune ridicată, descoperit în anul 1961 de S. Stișov și S. Popova. Presiunea are ca efect compactarea structurii (densitate 4,28) și coordinarea la număr mai mare în grupe $[SiO_6]$.

Diagrama de faze care arată relațiile de formare a stărilor polimorfe ale SiO_2 în funcție de temperatură și presiune este redată în fig. 5.6, [129].

Keatitul. Keatitul a fost obținut pe cale hidrotermală din SiO_2 amorf la 380—585 °C și presiune de vapori 350—1250 at.

Silicea fibroasă (silicea W). Silicea fibroasă a fost obținută din monoxid de siliciu la 1 200—1 400 °C, conform reacției $2SiO + O_2 \rightarrow 2SiO_2$.

În tehnologia refractarelor silica se aplică în cea mai largă măsură fizico-chimia sistemului SiO_2, de asemenea, silicea se întîlnește drept constituent în mulți silicați tehnici (porțelan, faianță etc.). Proprietățile sale fizice prezintă următoarele caracteristici:

Greutatea specifică variază ca în diagrama din fig. 5.7 [130]. Formele stabile, la temperatură înaltă au greutate specifică mai mică; topitura și sticla de cuarț sînt formele cu densitatea cea mai mică. Măsurarea greutății specifice cu picnometrul constituie o metodă tehnică pentru determinarea cantitativă a conținutului de tridimit într-o probă de refractar silica. Se determină greutatea specifică medie și se calculează procentele de cuarț și tridimit prin interpolare între valorile corespunzătoare cuarțului și tridimitului.

Dilatația termică în cadrul sistemului SiO_2 este reprezentată în diagrama din fig. 5.7. Cel mai mare efect de dilatare bruscă se constată la trecerea α-cuarț $\overset{870°C}{\rightleftharpoons}$ α-tridimit. Transformările polimorfe însoțite de efecte bruște de dilatație fac ca masele ceramice cu conținut de SiO_2 să fie sensibile la încălziri și răciri repetate, adică să nu suporte „șocuri termice". În cazul refractarelor silica, cu cît sînt mai complet tridimitizate și cu cît conținutul de cuarț este mai redus, cu atît stabilitatea lor termică este mai bună deoarece, așa cum arată diagrama, tridimitul reprezintă forma polimorfă cu cele mai maici variații de volum la răcire și încălzire. Rezultă așadar, că un refractar silica este de calitate cu atît mai bună cu cît are un procentaj mai mare de tridimit. Totuși, refractarul silica, în comparație cu alte produse, este un material care nu suportă șocuri termice și ca atare, nu poate fi folosit decît la construcția cuptoarelor cu mers continuu.

În timpul exploatării, un refractar silica suferă transformări importante, care pot fi urmărite prin analiză micrografică în diferitele secțiuni ale piesei. În general, la o cărămidă refractară silica, care a fost utilizată mult timp, se disting patru zone:

Zona neschimbată se află în partea rece a cuptorului. La microscop se recunosc constituienții mineralogici din cărămidă inițială: cristale de tridimit, cristale de cuarț, metacristobalit, cristale de pseudowollastonit (α-CaO · SiO_2);

Zona intermediară este de culoare cafenie. În această zonă se continuă procesul de tridimitizare al cuarțului. Deoarece transformarea rămășițelor de cuarț în tridimit este însoțită de un efect de dilatație mare, în această zonă apar importante tensiuni interne care au ca rezultat, fisurarea și friabilitatea materialului. La microscop se recunoaște un conținut mai ridicat de tridimit, un conținut mai scăzut de cuarț și metacristobalit și apar cristale de pseudowollastonit;

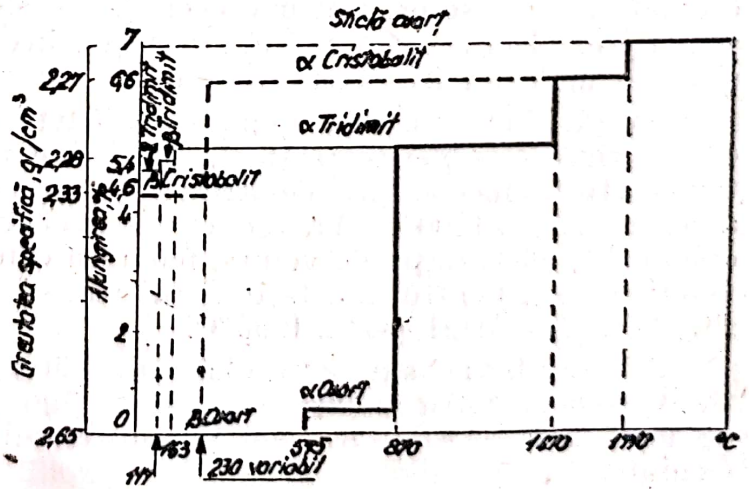


Fig. 5.7. Proprietățile tehnice ale sistemului SiO_2. Endell, Pfeiffer [130].

Zona neagră de tridimit. În această zonă cristalizează intens tridimitul, iar cuarțul aproape dispare; procesul de tridimitizare se continuă, pseudowollastonitul dispare intrînd în topitură eutectică cu ortosilicații de tipul faialitului. Topitura lucrează ca mineralizator la desăvîrșirea procesului de tridimitizare. Această zonă este cea mai puternic solicitată sub raportul tensiunilor interne.

Zona neagră de cristobalit se află în partea interioară a cuptorului, expusă focului. În această zonă, o parte din tridimit trece în cristobalit și apare o puternică difuziune a oxizilor metalici, proveniți din încărcătura cuptorului. Acești oxizi reacționează cu silicea sub formă de ortosilicați, de exemplu $2FeO \cdot SiO_2$ (faialit). Efectul sistemului SiO_2—$2FeO \cdot SiO_2$ are punct de topire la 1178 °C și este caracterizat printr-o viscozitate mică. Topitura difuzează (termoliză) către zonele reci ale cărămizii. Prin acumulare de oxizi fondanți, refractaritatea cărămizii scade, zonele impregnate abundent cu aceste topituri ajungînd să se deformeze sub sarcină, zgurificîndu-se. În felul acesta, refractarul silica are o viață limitată, datorită tensiunilor interne provocate de reacțiile de transformare continuă a formelor polimorfe ale silicei, cît și agresivității topiturilor.

5.1.4. SILICEA AMORFĂ. STICLA DE SILICE

În natură, silicea amorfă se găsește în special în cuarțite și în cenuși vulcanice; printre silicații tehnici sticla de silice este principala formă de silice cu structură cvasiordonată. Tehnologia sticlei de silice este definită, datorită temperaturilor înalte — peste 1700 °C — la care are loc topirea, precum și viscozității mari a topiturii și afinării (îndepărtarea bulelor de gaze din topitură) foarte anevoioasă. Sticla de silice transparentă este un produs mai scump; varietatea lăptoasă (neafinată) este un produs tehnic mai comun. Sticla de silice are proprietăți importante și anume:

Stabilitatea chimică. Sticla de silice rezistă la acțiunea corosivă a agenților chimici, cu excepția acidului fluorhidric și fosforic.

Stabilitatea termică. Coeficientul de dilatație termică este de 60 ori mai mic decît la cuarț, de 20 ori mai mic decît la sticla calco-sodică ordinară și de șase ori mai mic decît la sticlele termostabile de tipul Jena, Duran, Pyrex. Din această cauză, sticla de silice se utilizează la temperaturi înalte și acolo unde au loc șocuri termice.

Stabilitatea la temperaturi ridicate. Pînă la 1000 °C, sticla de silice este perfect stabilă, nesuferind nici o transformare. Peste această temperatură începe să devitrifice cristalizînd α-cristobalit; devitrifierea se accentuează la 1200 °C. La răcire, α-cristobalitul se transformă la 230 °C în β-cristobalit, cu variația de volum, fenomen care provoacă spargerea obiectelor cu pereți subțiri. Pentru a evita devitrifierea, sticla de silice nu trebuie să fie folosită la temperaturi peste 1000 °C.

Absorbția spectrală este arătată în fig. 5.8. Sticla de silice este transparentă pentru radiații ultraviolete (fig. 5.8, a) [131] în banda de lungimi de undă 2500 — 4700 Å, cum și pentru radiații infraroșii (fig. 5.8, b) în domeniul 2—15 μm.

Proprietăți electrotehnice. Rezistivitatea și permitivitatea sînt arătate în tabelele 2a și 2b.

Scanned with OKEN Scanner

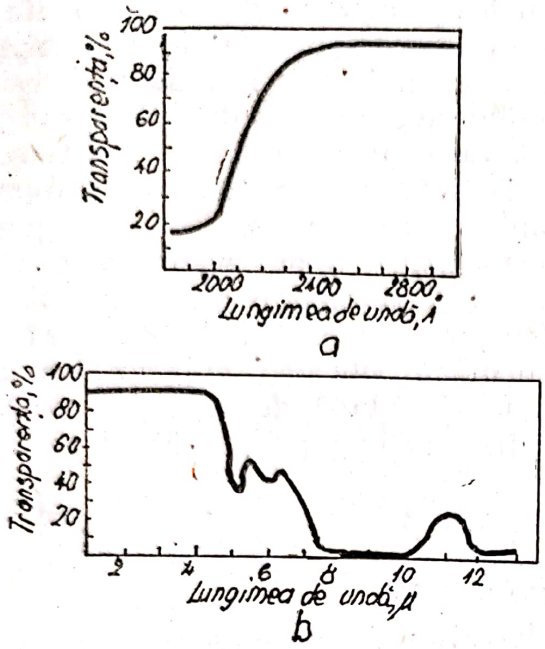


Fig. 5.8. Absorbția spectrală la sticla de silice. Evstropiev, Toropov [131]; a — transparența sticlei de silice pentru ultraviolete; b — transparența pentru infraroșii.

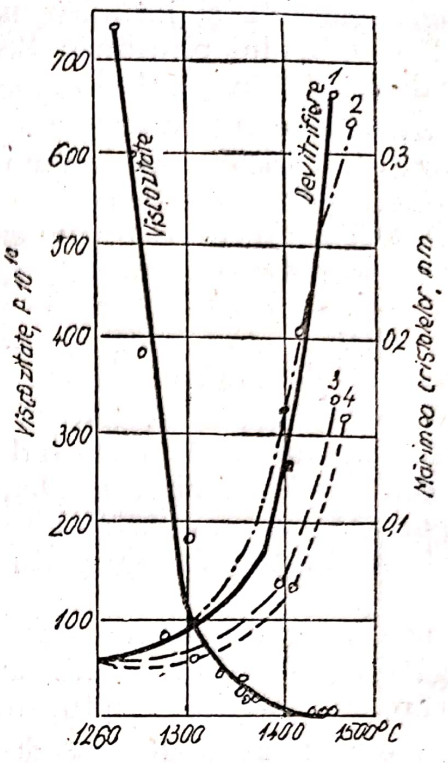


Fig. 5.9. Devitrifierea sticlei de silice. Bezoborodov, Kurbankin [132]; a — hidrogen; b — H_2S; 3 — CO_2; 4 — aer.

Viscozitatea și devitrificarea. În fig. 5.9 [132] se arată variația acestora, în prezența diferitelor gaze, în funcție de variația temperaturii.

Tabelul 5.2. a

Rezistivitatea (p) în ohmi. cm

T°C	Cuarț II axa crist.	Cuarț ⊥ axa crist.	Sticlă silice
20	$0{,}1 \cdot 10^{15}$	$20 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{18}$
100	$0{,}8 \cdot 10^{12}$	—	$1 \cdot 10^{18}$
200	$70 \cdot 10^{9}$	—	$1 \cdot 10^{18}$

Tabelul 5.2 b

Permitivitatea sticlei de silice

Frecvența ν	Lungimea de undă λ	Permitivitatea ε
10^5	3 000	3,69
10^6	300	3,59
10^7	30	3,58

5.1.5. SILICEA HIDRATATĂ

Bioxidul de siliciu cristalin este extraordinar de rezistent la agenții chimici. La temperatura camerei este atacat numai de acidul fluorhidric. În apă este practic insolubil. Nici cu bazele nu reacționează la rece. Prin topire cu hidroxizi alcalini se obțin silicați alcalini. Bioxidul de siliciu se comportă ca anhidrida acidului silicic. Reactivitatea redusă a bioxidului de siliciu se datorește structurii sale macromoleculare. Se pot imagina mai mulți acizi silicici corespunzînd

sărurilor cunoscute şi întîlnite în natură ca silicaţi naturali, (acidul ortosilicic $SiO_2 \cdot 2H_2O$, acidul pirosilicic $2SiO_2 \cdot 3H_2O$, acidul metasilicic $SiO_2 \cdot H_2O$ şi acidul disilicic $2SiO_2 \cdot H_2O$).

Acizii silicici sînt nişte acizi foarte slabi ($K_1 = 10^{-10}$, $K_2 = 10^{-12}$), nu pot fi obţinuţi în stare pură, avînd o stabilitate foarte redusă, fiind susceptibili de a suferi policondensări chiar în soluţie, trecînd mai întîi în acid disilicic $H_2\ Si_2O_3(OH)_4$, procesul de condensare evoluînd cu formarea de acizi polisilicici liniari, de formă generală $H_2\ Si_nO_{n+1}(OH)_{2n}$ care au caracteristic existenţa de legături —Si—O—Si—, iar în macroanionul liniar are ca formă de repetiţie unitatea SiO_3^{2-}.

Procesul de policondensare determină formarea unor macromolecule tridimensionale de mărime coloidală formînd în soluţie apoasă o dispersie coloidală de tip sol, iar în cazul unor grade de condensare mai înalte, dispersii coloidale de tip gel. Prin încălzire, acestea se transformă în silicagel, substanţă amorfă, dură, poroasă cu proprietăţi absorbante şi foarte avidă de apă, prezentînd la suprafaţa sa foarte mare grupe Si—OH care fixează apa prin legături de hidrogen.

Printre formele naturale de silice hidratată se citează opalul, cu varietăţile sale: agatul, silexul etc, care au origine hidrotermală. De asemenea, diatomitul care are origină criptogamică sau infuzorică.

Dintre formele artificiale de silice hidratată se menţionează acizii silicici şi gelurile de silice obţinute la reacţiile de precipitare în industria chimică.

Importanţa materiilor prime cu conţinut de SiO_2 amorf, în tehnologia silicaţilor, constă în uşurinţa cu care reacţionează în masele de silicaţi. Reacţiile între silice şi oxizii bazici, componenţi ai maselor tehnice de silicaţi, se fac anevoios dacă silicea este sub formă cristalină (cuarţ) şi sînt foarte active dacă silicea este amorfă. Reţeaua cristalină a cuarţului prezintă inerţie la reacţiile sale în stare solidă, întrucît reacţiile propriu-zise sînt precedate de desfacerea reţelei, pe cînd silicea amorfă poate reacţiona direct. Ca urmare, masele ceramice în a căror compoziţie intră silicea amorfă, de exemplu diatomitul, se prelucrează la temperaturi mai joase şi în timp mai scurt decît cele conţinînd cuarţ.

5.1.6. ALUMINA

Corindonul este cea mai pură formă sub care se găseşte alumina în natură; ca produs tehnic este cunoscut sub numele de şmirghel şi are duritatea 9. Corindonul natural a constituit mult timp cel mai important material abraziv folosit în tehnică. Datorită însă neomogenităţii, cît şi imposibilităţii de asigurare a necesităţilor crescînde ale industriei, corindonul natural a fost înlocuit prin produsul sintetic. Artificial se produce prin topirea bauxitei şi reducerea în cuptoare electrice, din care rezultă electrocorindonul. Industrial se produce şi alumină amorfă, precipitată din bauxite.

Alumina este un material superrefractar, avînd punctul de topire 2050 °C. Superrefractarele de corindon sinterizat se folosesc în industrie la temperaturi foarte înalte; alumina adăugată argilelor refractare ameliorează refractaritatea, obţinîndu-se materiale refractare alumino-argiloase mulitice.

Din porţelan aluminos se fac bujii pentru motoare cu explozie, întrucît are o stabilitate foarte bună la şocuri termice. Tot din porţelan aluminos (mase

Scanned with OKEN Scanner

de corindon) se fac scule pentru aşchierea metalelor, care înlocuiesc cu succes oţelul — widia.

Rubinele şi safirele sintetice sînt „pietre preţioase" artificiale fabricate din alumină cu adiţie izomorfă de oxid de crom pentru culoarea roşie, adiţie de oxid de titan şi fier pentru culoarea albastră etc. Au duritate mare şi servesc pentru lagăre, la mecanismele de înaltă precizie (aparate fine, ceasornice etc). Se obţin sintetic în suflătorul oxiacetilenic, injectînd pulbere de alumină; aceasta fiind antrenată prin flacără se topeşte şi se proiectează sub formă de picături pe o placă refractară. Aci, picăturile se adună sub formă de cristale, obţinîndu-se indivizi cristalini de mari dimensiuni (6 × 2 cm).

5.1.7. SISTEMUL Al_2O_3

Alumina se prezintă în următoarele forme polimorfe:

$\alpha-Al_2O_3$ care este forma cristalină de temperatură înaltă; cristalele corespund simetriei trigonale, au greutate specifică 3,99 g/cm³ şi duritate 9. Se întîlneşte atît în corindonul natural cît şi în cel sintetic, precum şi în masele de silicaţi tehnici, ori de cîte ori Al_2O_3 cristalizează în prezenţa fazei lichide. $\alpha-Al_2O_3$ este cea mai stabilă formă a oxidului de aluminiu şi singura ce se găseşte în natură.

$\beta-Al_2O_3$ se prezintă în cristale hexagonale, cu clivaj după pinacoidul de bază, cu greutate specifică 3,30 g/cm³ şi duritate mică (5,5 — 6). Aceste cristale se obţin dintr-o topitură de Al_2O_3 cu adaos mic de alcalii; conţinutul de oxizi alcalini este uneori neînsemnat, alteori atinge chiar 7%. Cristalele de $\beta-Al_2O_3$ se regăsesc în unele materiale refractare ca cele de tipul monofrax (indicate pentru construcţia bazinelor la cuptoarele pentru topituri alcaline).

Studii mai recente au arătat că, $\beta-Al_2O_3$ se transformă la temperaturi ridicate în $\alpha-Al_2O_3$, începînd de la 1400°C. Cercetarea mai atentă a acestei transformări a arătat, că fenomenul are loc conform diagramei din fig. 5.10 [133]. Prin calcinarea la 1300°C începe trecerea $\beta-Al_2O_3$ în $\alpha-Al_2O_3$ şi reacţia progresează treptat pînă la 1600°C. Curbele din diagramă arată variaţia creşterii conţinutului de $\alpha-Al_2O_3$ şi variaţia pierderii Na_2O în funcţie de temperatură, cum şi creşterea densităţii cu temperatura.

Acest rezultat demonstrează existenţa unei reacţii lente şi treptate în raport cu temperatura, care nu are nimic comun cu o transformare polimorfă care ar fi trebuit să aibe loc la o temperatură fixă. Rezultă că, aşa-numitele cristale de $\beta-Al_2O_3$ nu reprezintă o stare polimorfă propriu-zisă.

Ulterior, s-a stabilit existenţa unei clase de aluminaţi cu conţinut foarte ridicat de Al_2O_3, de formulele:

	Parametrii reţelei cristaline	
	a	c
$K_2O \cdot 11Al_2O_3$	5,584 Å	22,45 Å
$Na_2O \cdot 11Al_2O_3$	5,584 Å	22,67 Å
$CaO \cdot 6Al_2O_3$	5,536 Å	21,82 Å
$SrO \cdot 6Al_2O_3$	5,557 Å	21,94 Å
etc.		

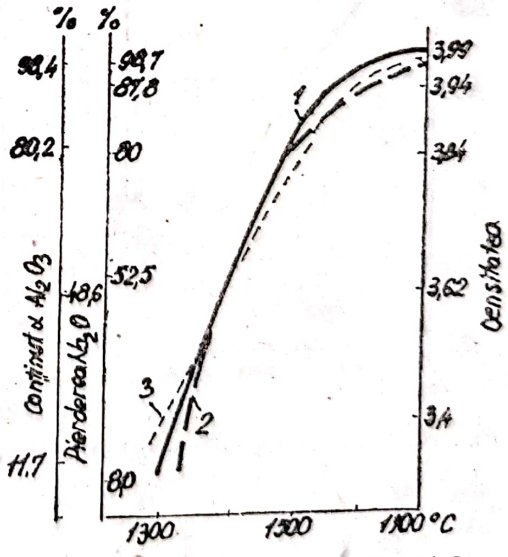


Fig. 5.10. Transformarea $\beta-Al_2O_3-\alpha-Al_2O_3$. Galahov, Toropov [133].

Toți acești compuși au rețea hexagonală, iar parametrii rețelei cristaline sînt foarte apropiați și identici cu cei ai $\beta-Al_2O_3$. S-a stabilit că acești aluminați dau serii izomorfe de tipul $Na_2O \cdot 11Al_2O_3-Al_2O_3$. În realitate, $\beta-Al_2O_3$ reprezintă un c r i s t a l m i x t din seria izomorfă $Na_2O \cdot 11Al_2O_3-Al_2O_3$. Prin calcinare Na_2O părăsește rețeaua progresiv cu creșterea temperaturii, ceea ce conduce la transformarea în $\alpha-Al_2O_3$. Pe baza acestor cercetări $\beta-Al_2O_3$ nu mai este azi considerată o stare polimorfă a aluminei.

$\gamma-Al_2O_3$ este o modificație polimorfă de temperatură joasă; are simetrie cubică și greutate specifică 3,47 g/cm³. Proprietățile chimice sînt diferite de ale precedentelor modificații: $\gamma-Al_2O_3$ este solubil în acizi concentrați, spre deosebire de $\alpha-Al_2O_3$ care este insolubil. $\gamma-Al_2O_3$ se obține prin calcinarea la temperatura de 900—950°C a aluminei precipitate, amorfe, de asemenea prin calcinarea la 800—1 000°C a bauxitelor.

$\gamma-Al_2O_3$ se obține și la cristalizarea primară din topiturile sistemului $Li_2O-Al_2O_3$, în timp ce din topiturile altor sisteme cristalizează primar $\alpha-Al_2O_3$. Aceasta dovedește prezența unui caz de stare polimorfă monotropă de tipul discutat în diagrama din fig. 4.4. Cristalizarea aluminei din topituri în forma $\alpha-Al_2O_3$ sau $\gamma-Al_2O_3$ depinde de starea de agregare structurală a topiturii; oxidul de litiu este pentru $\gamma-Al_2O_3$ un mineralizator.

La temperaturi ridicate $\gamma-Al_2O_3$ trece în $\alpha-Al_2O_3$; reacția este însoțită de o foarte mare contracție de volum. Această transformare nu se face la un punct fix de temperatură, întrucît cele două stări polimorfe sînt monotrope. Mecanismul transformării constă din distrugerea rețelei γ; din materia amorfă astfel rezultată, recristalizează rețeaua α, ceea ce explică variația de volum și contracția atît de mare care însoțește reacția.

5.2. *SPINELII ȘI SPINELIDELE*

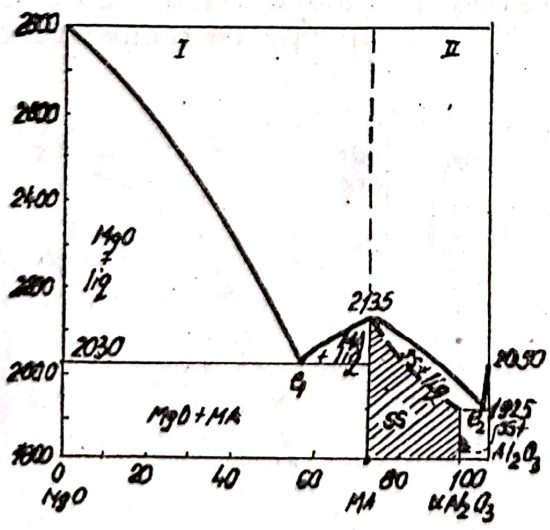


Fig. 5.11. Sistemul $MgO-Al_2O_3$. Rankin, Merwin [134].

Spinelii sînt aluminați cu formula $MO \cdot Al_2O_3$, în care M este un metal bivalent. Avînd în vedere relațiile de izomorfie cu alți oxizi trivalenți, derivă spinelidele a căror formulă generală este $MO \cdot R_2O_3$.

5.2.1. SISTEMUL $MgO-Al_2O_3$

A l u m i n a ț i i d e m a g n e z i u. În sistemul $MgO-Al_2O_3$ (fig. 5.11) [134] se cunoaște un singur compus chimic binar:

S p i n e l u l d e m a g n e z i u $MgO \cdot Al_2O_3$. Acest compus are topire con-

[1] Pentru simplificare, în cele ce urmează, oxizii au fost notați prin simboluri prescurtate prin inițiala metalului respectiv. $SiO_2 = S$; $Al_2O_3 = A$; $Fe_2O_3 = F$; $MgO = M$; $CaO = C$; $Na_2O = N$; $K_2O = K$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

gruentă la 2135°C și prezintă izomorfie parțială cu $\alpha - Al_2O_3$, dînd spineli mai bogați în Al_2O_3, ale căror puncte de topire sînt mai coborîte.

Sistemul $MgO - Al_2O_3$. Acest sistem se împarte în două subsisteme binare, fiecare cu cîte un eutectic; în subsistemul MA— $\alpha - Al_2O_3$ apare o serie izomorfă parțială. Cele două eutectice sînt de temperatură înaltă (2030°C, respectiv 1925°C), de unde rezultă că spinelul de magneziu, cît și amestecurile care fac parte din acest sistem sînt mase refractare.

Spinelul de magneziu este un constituent care se găsește în refractarele magneziene. Prin proprietățile sale refractare, el prezintă interes pentru masele oxidice tehnice.

5.2.2. SISTEMUL $FeO - Al_2O_3$

Sînt cunoscute relațiile de izomorfie între MgO și FeO, ilustrate în diagrama sistemului binar (fig. 5.12), [135] în care se conturează seria izomorfă continuă magnezio-wüstit.

Aluminații feroși. Spinelul feros $FeO \cdot Al_2O_3$, spre deosebire de spinelul de magneziu, este un compus incongruent la circa 1420°C; acest compus nu are proprietăți refractare ca spinelul de magneziu.

Aluminatul triferos $3FeO \cdot Al_2O_3$ este un compus incongruent în stare solidă, disociindu-se în $FeO + FeO \cdot Al_2O_3$.

Sistemul $FeO - Al_2O_3$ (fig. 5.13) [136] prezintă trei subsisteme binare; este un interesant sistem binar complex cu doi compuși dintre care unul incongruent în prezența fazei lichide și celălalt incongruent în stare solidă, după tipurile arătate în fig. 4.19 respectiv 4.23. Eutecticul e_1 și peritecticul g_3 sînt de temperaturi cu mult mai joase decît cele ale sistemului $MgO - Al_2O_3$, de unde se deduce rolul puternic fondant al FeO față de Al_2O_3. Masele din acest sistem se obțin la arderi în atmosferă reducătoare.

Concluziile studiului echilibrelor termice ale acestui sistem au aplicații la refractarele magneziene, care au un conținut important de Fe_2O_3. La arderi reducătoare pot apărea spineli feroși și topituri de joasă temperatură cu efect fondant asupra refractarului magnezian.

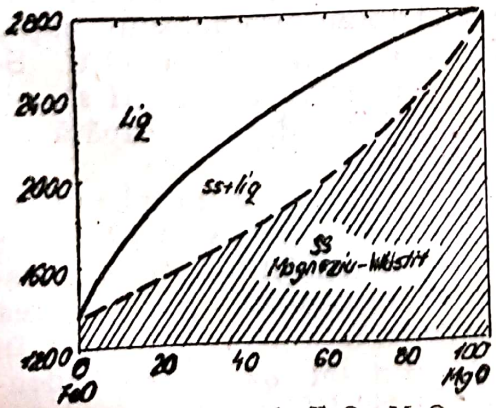


Fig. 5.12. Sistemul FeO—MgO. Bowen, Schrairer [135].

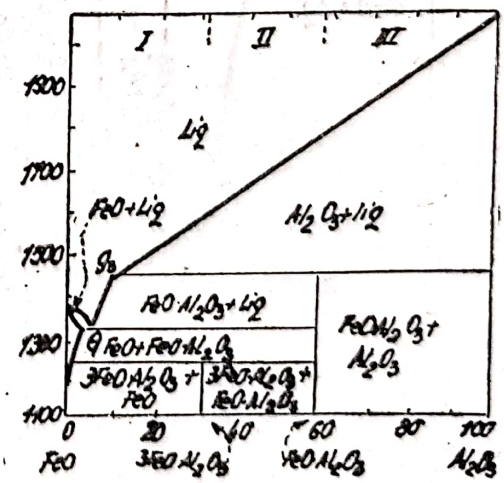


Fig. 5.13. Sistemul FeO—Al_2O_3. McIntosh Rait, Hai [136].

5.2.3. SISTEMUL $CaO-Al_2O_3$

Aluminații de calciu. În cadrul sistemul $CaO-Al_2O_3$ sînt cunoscuți cinci compuși:

Aluminatul tricalcic $3CaO \cdot Al_2O_3$; cristalizează în sistemul cubic și are topire incongruentă la 1535°C:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \overset{1535°C}{\rightleftharpoons} CaO + liq\ g_1$$

Este unul din constituenții mineralogici ai clincherului de ciment portland. Cu apa reacționează violent, dînd hidroaluminatul tricalcic:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$$

iar dacă este în soluție saturată de $Ca(OH)_2$, atunci dă hidroaluminatul tetracalcic:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13{,}5\ H_2O$$

Reacția are loc violent cu degajare de căldură; prezența sa în cimentul portland face ca priza și întărirea să fie accelerate.

Hepta aluminatul de calciu $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. În trecut i se atribuise formula $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, formulă pe care o găsim în bibliografia mai veche. Se prezintă în două stări polimorfe. Forma α este forma stabilă și cristalizează cubic, iar forma α' este instabilă și prezintă simetrie rombică. Se topește congruent la 1455°C. Acest compus se găsește în clincherele de ciment portland și de ciment aluminos; are rolul de a grăbi priza cimentului.

Aluminatul monocalcic $CaO \cdot Al_2O_3$ are simetrie cristalină rombică; are topire congruentă la 1600°C. Este constituentul de bază al cimentului aluminos. Prezintă proprietatea de a se întări prin hidratare, atingînd rezistențe foarte mari. Este constituentul căruia i se datoresc rezistențele cimentului aluminos.

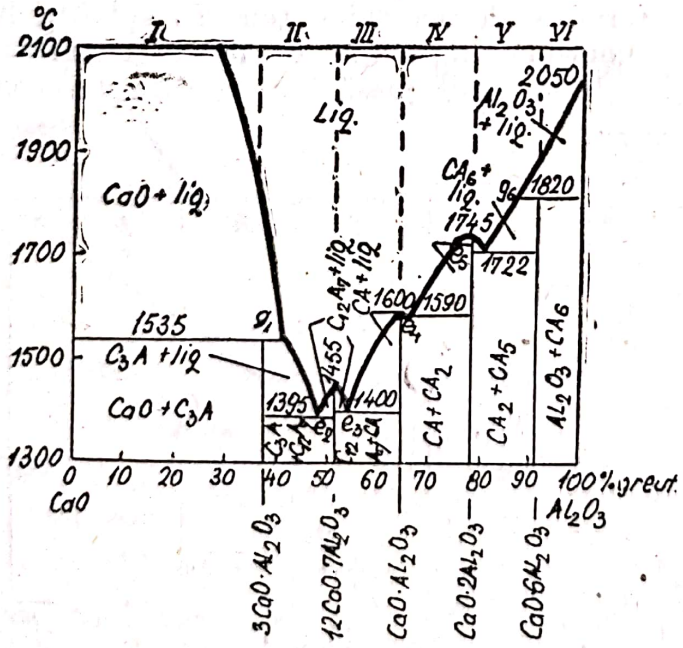


Fig. 5.14. Sistemul $CaO-Al_2O_3$. Rankin, Wright [137]; Wisnyi [138].

Dialuminatul monocalcic $CaO \cdot 2Al_2O_3$ are simetrie cristalină monoclină. Este un compus considerat la început cu topire incongruentă; un studiu mai recent atribuie însă acestui compus topire congruentă la 1750°C. Se găsește în unele cimenturi aluminoase. Prin hidratare capătă rezistențe mari.

Hexaluminatul monocalcic $CaO \cdot 6Al_2O_3$ este un compus identificat recent. Cristalizează hexagonal, are topirea incongruentă, disociindu-se în $\alpha-Al_2O_3$ + liq. g_6. A fost identificat în electrocorindon.

Sistemul $CaO-Al_2O_3$ (fig. 5.14)

[137, 138] se împarte în șase subsisteme binare. Eutecticele cele mai coborîte sînt în subsistemele $C_3A-C_{12}A_7$ și $C_{12}A_7-CA$; eutecticele e_2 și e_3 sînt la temperaturi sub 1400°C. Subsistemele aluminaților bazici $CaO-C_3A$ și $C_3A_7-C_{12}A$ prezintă interes pentru chimia cimentului portland. Subsistemul $C_{12}A_7-CA$ prezintă interes, întrucît masele vitrifică și se topesc la temperaturi joase; corespunzătoare eutecticului e_3, iar, pe de altă parte, au drept constituent CA caracterizat prin proprietăți de întărire hidraulice deosebit de bune; subsistemul prezintă interes pentru chimia cimentului aluminos.

Subsistemele $CA-CA_2$, CA_2-CA_6 și $CA_6-Al_2O_3$ cuprind mase cu temperaturi de topire din ce în ce mai ridicate la care unul din componenții CA sau CA_2 prezintă proprietăți de întărire hidraulică; acestea sînt cimenturi refractare.

5.2.4. SISTEMUL $CaO-MgO-Al_2O_3$

În cadrul acestui sistem, în afara compușilor binari menționați nu apar compuși ternari. Diagrama de echilibru termic (fig. 5.15), [139] este împărțită în șapte subsisteme ternare, corespunzînd sistemelor ternare cu compuși binari congruenți și incongruenți cercetate anterior. Astfel, triunghiurile I și II reprezintă cazul unui sistem ternar cu compus binar incongruent (fig. 5.15); acest

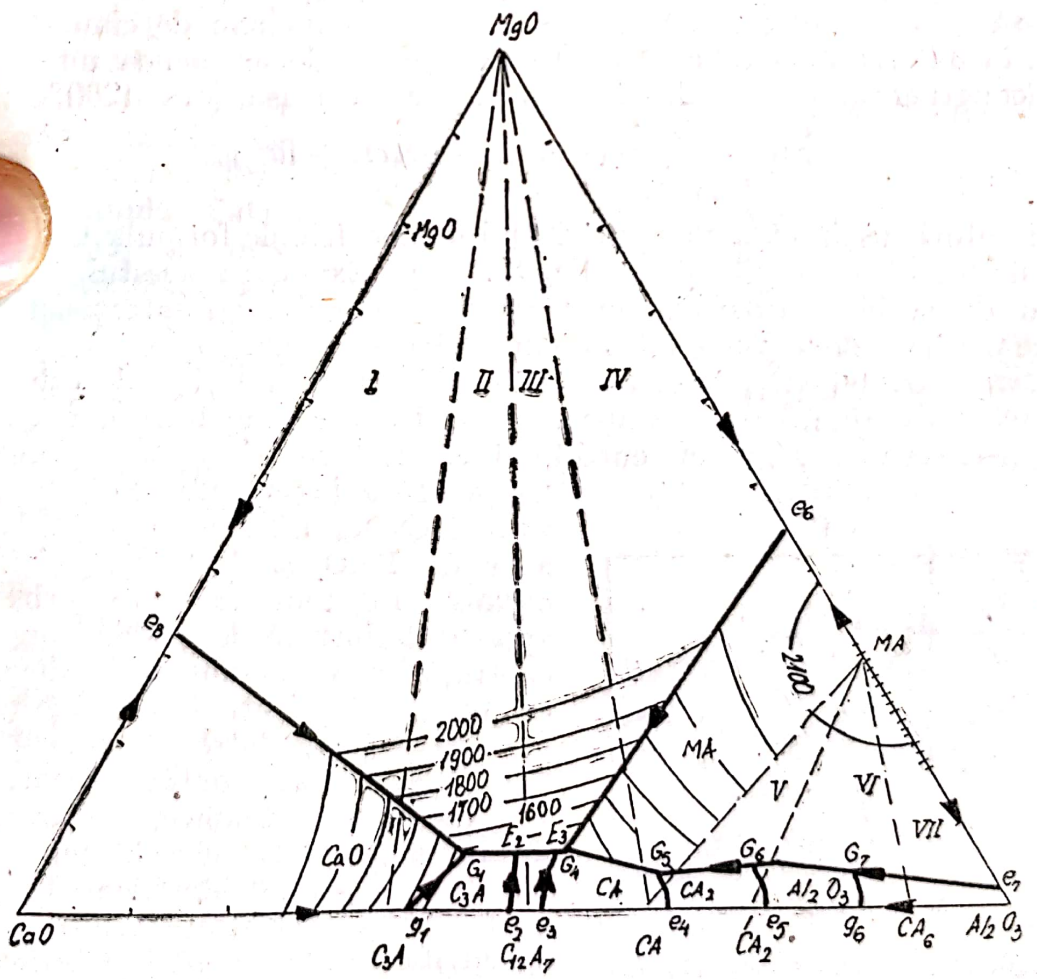


Fig. 5.15. Sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3$. Rankin, Merwin [139].

sistem are un peritectic G_1 și un eutectic E_2; curba g_1G_1 este o curbă de resorbție. Triunghiurile III și IV alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar MA congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar; eutecticul E_3 și peritecticul G_4 sînt plasate în subsistemul III; de-a lungul curbei de resorbție E_5G_4 și în peritecticul G_4 are loc resorbția spinelului de magneziu cu formare de aluminat de calciu. Triunghiurile VI și VII corespund cazului unui sistem ternar cu compus binar CA_6 incongruent.

Diagrama arată că, MgO în proporție de cîteva procente (5 — 8%) joacă rol de fondant pentru aluminații de calciu, iar în procente mai mari are rol refractar. În masele tehnice (ciment, mase ceramice, sticle, zgură metalurgică) procentele mici de MgO sînt totdeauna fondante. Din considerațiile de echilibru termic rezultă că, în subsistemele aluminaților bazici C_3A, $C_{12}A_7$, CA, cum este cazul clincherelor de ciment portland și aluminos, MgO rămîne necombinat sub formă de periclaz. La subsistemele cu aluminați inferiori, cum este cazul refractarelor magnezitice, MgO apare sub formă de spinel de magneziu.

5.2.5. SISTEMUL $CaO—Fe_2O_3$

Feriții de calciu. În sistemul $CaO—Fe_2O_3$ se cunosc doi compuși binari:

Feritul dicalcic $2CaO \cdot Fe_2O_3$ este un compus cu topire incongruentă disociindu-se $2CaO \cdot Fe_2O_3 \rightleftharpoons CaO + liq\ g_1$ (fig. 5.16) [140]. Acest compus se găsește drept constituent în unele clinchere de ciment portland.

Feritul monocalcic $CaO \cdot Fe_2O_3$ este de asemenea un compus cu topire incongruentă, disociindu-se la temperatură joasă (cca 1200°C)

$$CaO \cdot Fe_2O_3 \rightleftharpoons 2CaO \cdot Fe_2O_3 + liq\ g_2.$$

Unii autori susțin existența diferitului monocalcic de formula $CaO \cdot 2Fe_2O_3$, care se disociază incongruent în $Fe_2O_3 + liq$. Existența acestui compus este mai greu de stabilit, deoarece în acest domeniu de concentrație, fierul feric se reduce la fier feros, ceea ce îngreunează cercetarea.

Sistemul $CaO—Fe_2O_3$. Diagrama (fig. 5.16) redă relațiile de echilibru termic ale acestui sistem, care se împarte în trei subsisteme binare, fiecare aparținînd de peritecticele g_1, g_2 și eutecticul e_3. Eutecticul e_3 este un eutectic de temperatură joasă (sub 1200°C), de unde se deduce acțiunea puternic fondată a oxizilor de Fe_2O_3 și CaO prezenți în masele oxidice. De remarcat este curba liquidus aplatisată într-un larg domeniu de concentrație a sistemului $CaO—Fe_2O_3$, ceea ce pune în evidență intervalul foarte mic de temperatură între începutul și sfîrșitul topiturii acestor amestecuri.

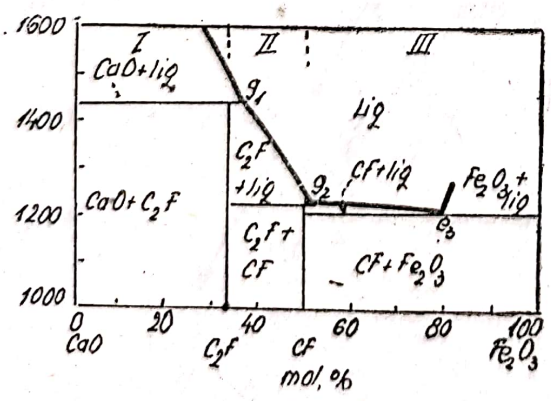


Fig. 5.16. Sistemul $CaO—Fe_2O_3$. Sosman, Merwin [140].

În masele tehnice, Fe_2O_3 are rol de fondant. Astfel, masele din argile fuzibile — cu conținut abundent de Fe_2O_3 și CaO — sînt caracterizate printr-un interval de vitrifiere mic și apariția bruscă a unei topituri abundente de viscozitate mică,

ceea ce aduce dificultăţi prin deformarea produselor în timpul vitrifierii. O altă caracteristică a fondanţilor ferici este reducerea uşoară a $Fe_2O_3 \rightarrow FeO$; acţiunea fondantă se accentuează în mod simţitor prin ardere reducătoare.

5.2.6. SISTEMUL $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$

Feritaluminaţii de calciu. În cadrul sistemului ternar $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, pe lîngă compuşii binari studiaţi anterior, apar şi următorii compuşi ternari:

Feritaluminatul tetracalcic, cunoscut sub numele de **brownmillerit**, are formula $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; studii mai noi atribuie acestui compus formula $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Este un compus congruent. Brownmilleritul constituie cu feritul dicalcic o serie izomorfă continuă $C_6A_2F-C_2F$ reprezentată în diagrama din fig. 5.17 [141]. În reţeaua $2CaO \cdot Fe_2O_3$ se poate substitui 2/3 din Fe_2O_3 prin Al_2O_3, dînd compusul C_6A_2F. Feritaluminatul tetracalcic cît şi cristale mixte din seria izomorfă se găsesc ca constituenţi ai clincherului de ciment portland.

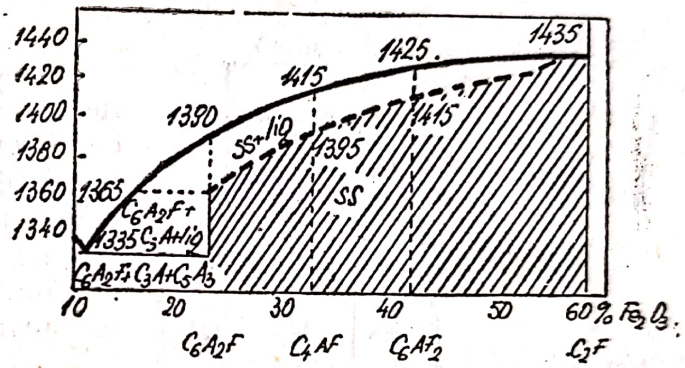


Fig. 5.17. Sistemul $C_6A_2F-C_2F$. Swayze [141].

Diferitaluminatul monocalcic, cunoscut sub numele de **compusul lui Tavasci**, are formula $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$ şi este mai puţin studiat, fiind semnalat de scurt timp. Este un constituent al unor cimenturi aluminoase.

Compusul $15CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10Fe_2O_3$ este recent semnalat; existenţa sa este încă nesigură.

Sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Diagrama (fig. 5.18) [142] redă relaţiile de echilibru termic în porţiunea studiată a acestui sistem; sînt studiate 5 subsisteme. Pentru interpretarea sistemului se menţionează: subsistemele I şi II care alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar (C_3A) incon-

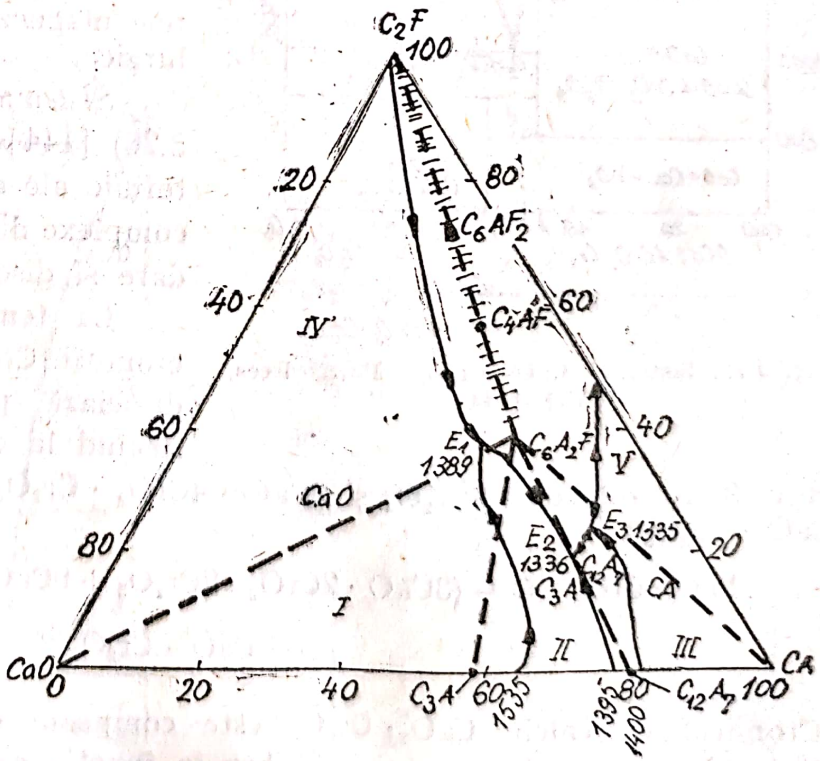


Fig. 5.18. Sistemul $CaO-CaO \cdot Al_2O_3-CaO \cdot Fe_2O_3$. Newkirk, Twaite [142].

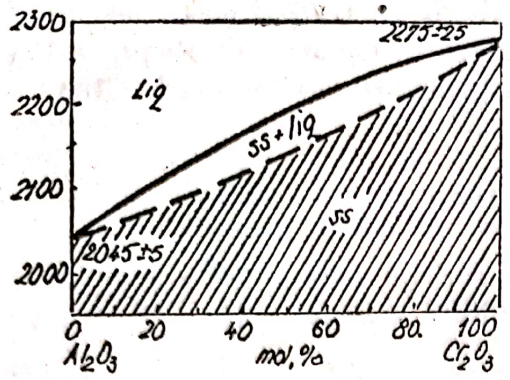


Fig. 5.19. Sistemul $Al_2O_3—Cr_2O_3$. Bunting [143].

gruent, după cazul arătat în fig. 4.55. Subsistemul III este un sistem ternar elementar cu un eutectic E_3 propriu.

Subsistemele IV şi V sînt sisteme ternare elementare cu izomorfie continuă într-un sistem binar, după tipul arătat în fig. 4.76; aceste subsisteme au cîte o curbă eutectică şi sînt lipsite de eutectic ternar.

Relaţiile de echilibru ale acestui sistem prezintă interes în chimia cimentului portland şi a cimentului aluminos.

5.2.7. SISTEMELE $CaO—Cr_2O_3$ ŞI $MgO—Cr_2O_3$

Sînt cunoscute relaţiile de izomorfie între $Cr_2O_3—Al_2O_3$ şi $Cr_2O_3—Fe_2O_3$; ca exemplu de spineli izomorfi complecşi se citează cromitele care sînt principalele minereuri de crom. În diagrama din fig. 5.19 [143] se dă ca exemplu sistemul binar $Al_2O_3—Cr_2O_3$, caracterizat prin izomorfie continuă.

Cromiţii de calciu, magneziu sau fier de tipul $CaO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$, $FeO \cdot Cr_2O_3$. Ei se întîlnesc în refractarele magneziene şi în unele zguri metalurgice.

Sistemul $CaO—Cr_2O_3$. Diagrama (fig. 5.20) [144] redă relaţiile de echilibru termic ale acestui sistem; ele sînt mai complexe din cauza fenomenelor de oxidare şi disociere a $CrO_3 \rightarrow Cr_2O_3$.

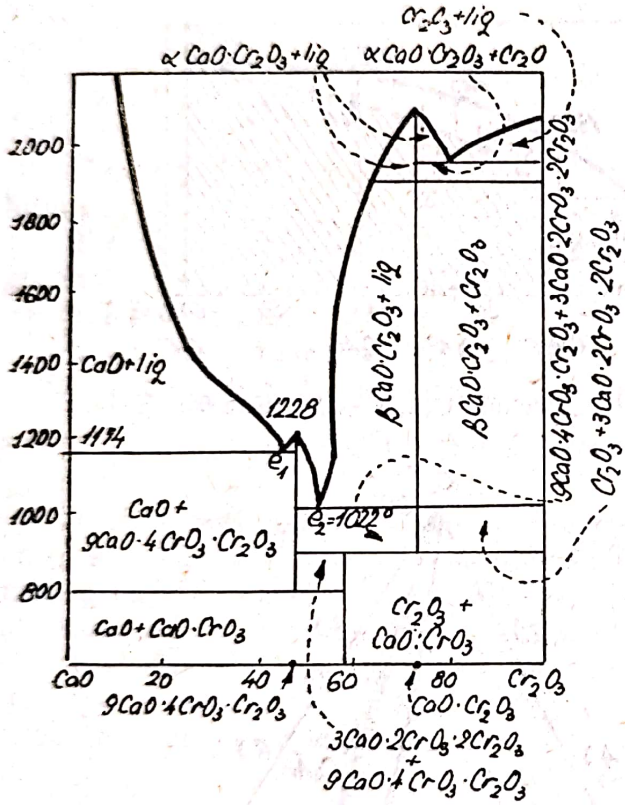


Fig. 5.20. Sistemul $CaO—Cr_2O_3$. Ford, Rees, White [144].

La temperaturi joase sînt stabili cromiţii. Cromatul de calciu $CaO \cdot CrO_3$ disociază prin ridicarea temperaturii, trecînd la cromaţi cromici de calciu de tipul $3CaO \cdot 2CrO_3 \cdot 2Cr_2O_3$ şi $9CaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ şi apoi la cromiţi de tipul $CaO \cdot Cr_2O_3$:

$$CaO \cdot CrO_3 — O \rightarrow (3CaO \cdot 2CrO_3 \cdot 2Cr_2O_3 + 9CaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3) — O \rightarrow$$

$$\rightarrow CaO \cdot Cr_2O_3$$

Cromitul de calciu $CaO \cdot Cr_2O_3$ este compusul stabil la temperaturi înalte. Relaţiile de transformare şi echilibru în funcţie de temperatură se pot urmări pe diagrama de echilibru fazal.

Scanned with OKEN Scanner

5.3. *SISTEMELE OXIDICE ALCALINE*

5.3.1. SISTEMUL Li_2O-SiO_2

Silicații de litiu. În cadrul sistemului Li_2O-SiO_2 sînt cunoscuți următorii silicați de litiu:

Ortosilicatul de litiu $2Li_2O \cdot SiO_2$ este un compus care se topește incongruent la 1255°C; el apare în sferolite.

Metasilicatul de litiu $Li_2O \cdot SiO_2$ are topire congruentă la 1201°C; apare sub formă de cristale aciculare trigonale.

Disilicatul de litiu $Li_2O \cdot 2SiO_2$ este un compus cu topire incongruentă la 1033°C, disociindu-se în metasilicat de litiu și o topitură g_3 (fig. 5.21) [145]; punctul de disociere este foarte apropiat de cel de topire, din care cauză ar putea fi considerat congruent. Cristalizează în tablete rombice.

Sistemul $Li_2O \cdot SiO_2$. Diagrama redă echilibrele termice în cadrul acestui sistem (fig. 5.21). Sistemul se împarte în patru subsisteme cu două eutectice și două peritectice; eutecticele sînt la temperaturile de 1024°C, respectiv 1028°C. Oxidul de litiu în adaos pînă la concentrația eutecticului e_4 joacă un rol de fondant față de SiO_2. Dintre oxizii alcalini, este fondantul alcalin cel mai puțin eficace.

Sistemul $Li_2O-B_2O_3$. Acest sistem este dat în fig. 5.22 [146]. În acest sistem, alături de metaboratul de litiu LiB și diboratul de litiu, mai apar compușii LB_3, LB_4, LB_5 cu caracter mult mai acid, care nu au corespondență în sistemul Li_2O-SiO_2. Important este faptul că, eutecticele acestui sistem sînt cuprinse între 600 și 700°C; ele sînt cu circa 400—500°C mai coborîte decît la sistemul Li_2O-SiO_2. Rolul de fondant al B_2O_3, ca substituent al SiO_2, la sticle

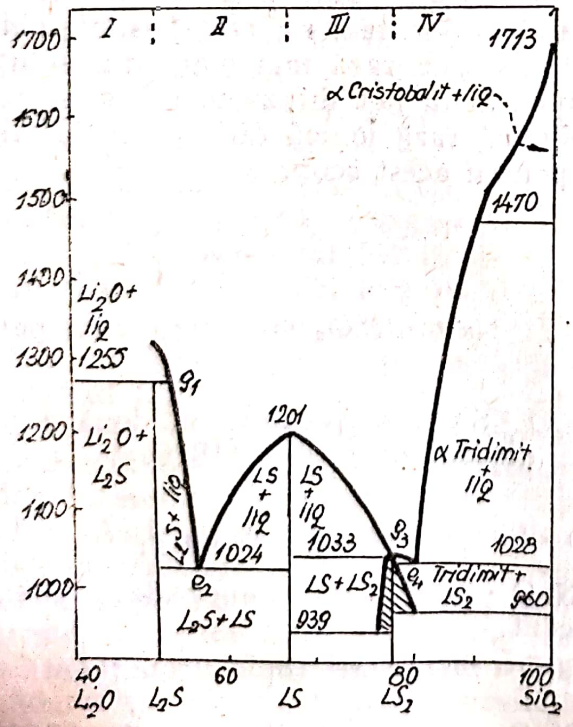


Fig. 5.21. Sistemul Li_2O-SiO_2. Kracek [145].

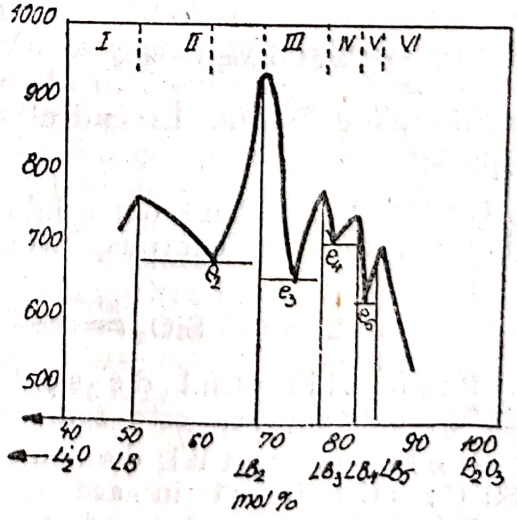


Fig. 5.22. Sistemul $Li_2O-B_2O_3$. Mazzeti, Carli [146].

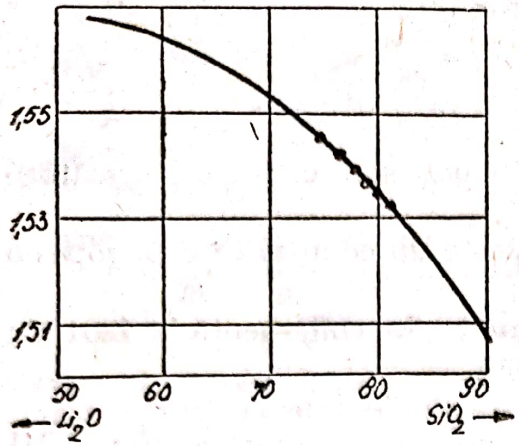


Fig. 5.23. Variația indicelui de refracție la sistemul Li_2O-SiO_2. Evstropiev, Toropov [131].

și smalțuri este deosebit de important și constă în faptul că el este un fondant acid care nu schimbă aciditatea sticlelor și smalțurilor; aceasta face ca stabilitatea hidrolitică să se păstreze, mai ales dacă se ține seama de existența boraților alcalini cu acidități ridicate, sub forma cărora sînt fixate alcaliile.

5.3.1.1. *PROPRIETĂȚILE TEHNICE ALE SISTEMULUI Li_2O-SiO_2*

Topiturile care fac parte din acest sistem sînt incolore și transparente. Ele dau sticle vitroase care prezintă unele proprietăți remarcabile. Prezintă interes amestecurile acide cuprinse în subsistemul IV, întrucît cele bazice nu au stabilitate la hidroliză.

P r o p r i e t ă ț i o p t i c e. Indicele de refracție la sticlele din sistemul Li_2O-SiO_2 variază după curba din fig. 5.23 [131]. Cel mai scăzut indice de refracție îl are sticla de silice; el crește cu ridicarea conținutului de Li_2O.

H i d r o l i z a. Sticla de litiu prezintă stabilitate hidrolitică bună și de aceea este folosită la confecționarea electrozilor de hidrogen, dînd rezultate mai bune decît sticla calcosodică; aceasta din urmă nu poate fi folosită la măsurări în soluții cu $pH > 10{,}5$, întrucît influențează concentrația ionilor alcalini din soluțiile apoase. Potențialul electrodului este influențat de dimensiunea ionilor alcalini din compoziția sticlei în raport cu cei din soluția apoasă de măsurat. Raportul dintre raza ionilor alcalini din sticlă și cei din soluție determină viteza schimbului între cationii din sticlă și cei din soluție. Este indicat ca, sticla să conțină cationi cu rază ionică cît mai mică. În acest caz, nu este posibil schimbul ionului de Li^+ din sticlă, cu ionii de Na^+ și K^+, cu rază mai mare din soluție, deoarece ionii cu rază mare din soluția apoasă nu pot difuza în sticla al cărei cation are raza mică. Litiul are cea mai mică rază ionică dintre ionii alcalini și de aceea, sticlele de litiu sînt indicate pentru acest scop.

5.3.2. SISTEMUL Na_2O-SiO_2

Silicații de sodiu. În cadrul sistemului Na_2O-SiO_2 sînt cunoscuți patru compuși:

O r t o s i l i c a t u l d e s o d i u $2Na_2O \cdot SiO_2$, se prezintă în două forme polimorfe; este un compus incongruent, disociindu-se la 1118°C.

$$\beta-2Na_2O \cdot SiO_2 \overset{960°C}{\rightleftharpoons} \alpha-2Na_2O \cdot SiO_2 \overset{1118°C}{\rightleftharpoons} Na_2O + \text{liq } g_1$$

P i r o s i l i c a t u l d e s o d i u, $3NaO \cdot 2SiO_2$, are punct de topire la 1122°C; existența sa este semnalată recent.

M e t a s i l i c a t u l d e s o d i u $Na_2O \cdot SiO_2$, are topire congruentă la 1089°C; cristalizează în ace rombice.

D i s i l i c a t u l d e s o d i u, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, are punct de topire la 874°C; prezintă izomorfie parțială cu metasilicatul de sodiu; cristalizează în plăci rombice.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul $Na_2O—SiO_2$ se împarte în patru subsisteme binare (fig. 5.24) [147] dintre care numai trei sînt complet studiate. Cele trei eutectice sînt de joasă temperatură; eutecticul e_4 are cel mai scăzut punct de topire (789°C).

De aici se deduce rolul de fondant energic al oxidului de sodiu față de SiO_2. Fondanții alcalini se introduc în masele tehnice ca feldspat sau ca sodă calcinată; topiturile sînt incolore și dau sticle transparente, ceea ce arată însemnătatea fondanților alcalini pentru masele ceramice albe (porțelan, faianță etc) sau la sticlele incolore.

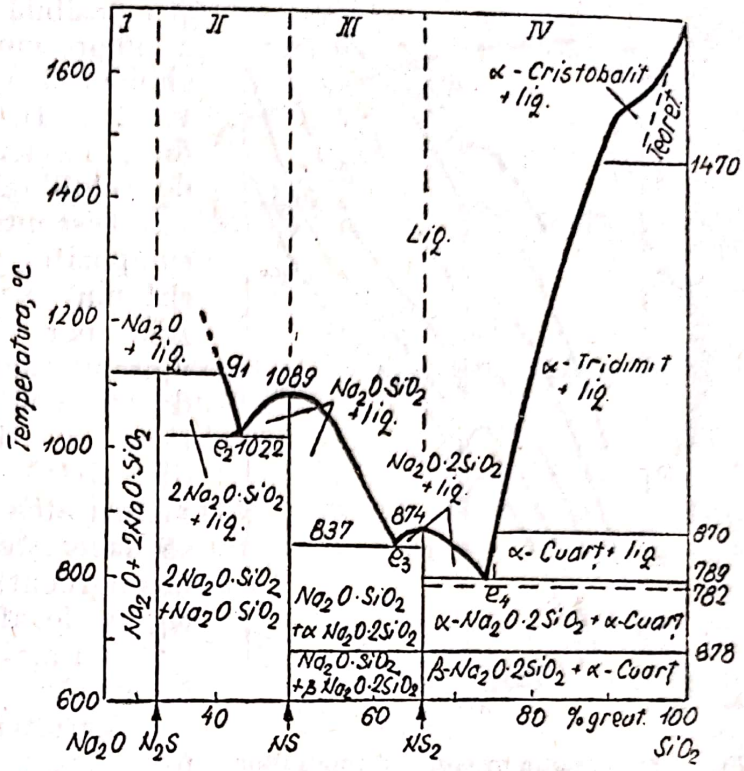


Fig. 5.24. Sistemul $Na_2O—SiO_2$. Kracek [147].

5.3.2.1. *PROPRIETĂȚILE TEHNICE ALE SISTEMULUI* $Na_2O—SiO_2$

Sistemul $Na_2O—SiO_2$ este studiat sub aspectul proprietăților topiturilor, cît și ale sticlelor rezultate.

Viscozitatea topiturilor în sistemul $Na_2O—SiO_2$. Sistemul este studiat în porțiunea topiturilor acide, care prezintă interes tehnic. În diagramă (fig. 5.25) [149, 150] este dată variația viscozității în funcție de compoziția topiturilor, la temperaturi între 1000 și 1500°C. Viscozitatea crește cu creșterea conținutului de SiO_2. Creșterea nu este liniară; curbele au o inflexiune la trecerea din subsistemul III în IV. Inflexiunea este mai pronunțată la temperaturi joase. Măsurători mai precise ale viscozității, menținînd topitura un timp foarte lung la temperatura respectivă pentru atingerea stării de echilibru structural, au arătat (fig. 5.26) discontinuități foarte accentuate la trecerea din subsistemul III în IV care se păstrează chiar la temperaturi foarte înalte. Discontinuitatea viscozității la trecerea dintr-un subsistem în altul pune în evidență rolul echilibrelor termice la topituri. Topiturile prezintă o prestructură cvasiordonată eterogenă, în strînsă dependență cu compoziția fazei cristaline de echilibru. Astfel, viscozitatea scade cu atît mai brusc, cu cît topiturile se apropie de compoziția metasilicatului de sodiu. Topituri care generează cristale de metasilicat posedă o structură corespunzătoare acestei faze; aceste topituri au viscozitate foarte mică. Structura topiturii capătă forme cu atît mai definite cu cît se apropie de temperatura de solidificare; aceasta face ca discontinuitatea și căderea viscozității să fie mai sensibilă la temperatura de 1000°C decît la 1400°C.

Pînă la apariția teoriei cvasiordonate eterogene la topiturile și sticlele de silicați, interpretarea variației proprietăților în cadrul sistemelor respective nu

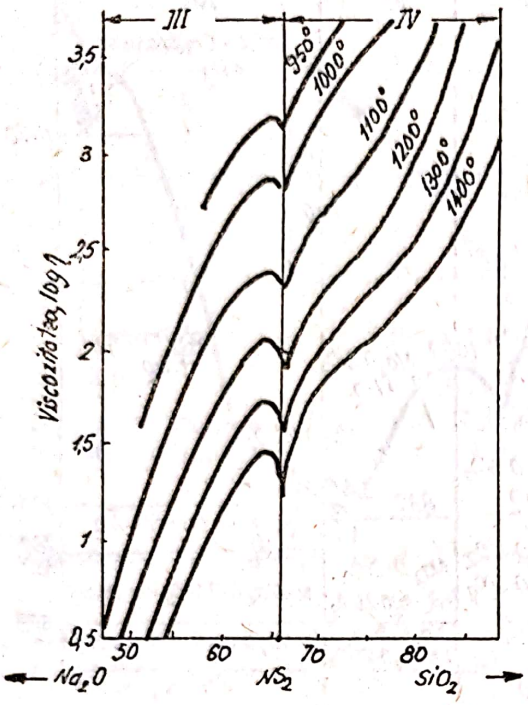


Fig. 5.25. Variația vîscozității topiturilor în cadrul sistemului $Na_2O—SiO_2$. Preston [149], Heidtkamp [150].

era posibilă. Se susținea existența în topituri a unor molecule, corespunzînd compușilor chimici definiți. Această teză a fost controversată. În cazul topiturilor și sticlelor oxidice, asocierea structurală este determinată de echilibrele termice de fază.

Discontinuitatea variației viscozității cu compoziția se întîlnește și la topiturile din sistemul $Na_2O—B_2O_3$ (fig. 5.26) [150, 151]. Aici apar discontinuități bruște la trecerea dintr-un subsistem în altul, cu maxime în dreptul compușilor NB_3 și NB_4. Discontinuitatea se păstrează pînă la temperaturi de 650—700°C; deasupra acestei temperaturi viscozitatea are o variație continuă. Aceasta se datorește faptului că, compusul NB_3 este incongruent, disociindu-se la 766°C; ca atare, legăturile aferente acestei entități cvasiordonate nu mai au posibilitatea să se manifeste în structura cvasiordonată a topiturilor.

Variația viscozității cu temperatura conform relației:

$$\eta = A \cdot e^{B/T^2}; \qquad \lg \eta = \alpha' + \frac{B}{T^2},$$

se verifică conform diagramei (fig. 5.27) [131], unde în abscisă s-au înscris valorile $1/T^2$, iar în ordonată valorile lg η. Valorile constantelor α' și B pentru topiturile din cadrul sistemului $Na_2O—SiO_2$ variază cu compoziția, după cum se arată în graficele din fig. 5.28. [131], Variația este liniară în funcție de compo-

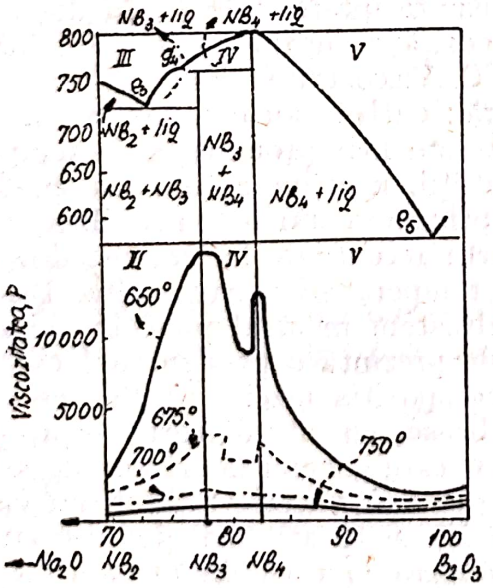


Fig. 5.26. Variația vîscozității topiturilor în cadrul sistemului $Na_2O—B_2O_3$. Heidtkamp [150].

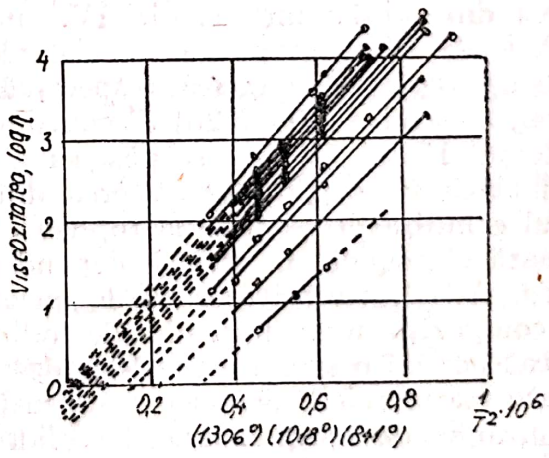


Fig. 5.27. Variația vîscozității topiturilor cu temperatura. Evstropiev, Skorneakov, Kuznețov [183].

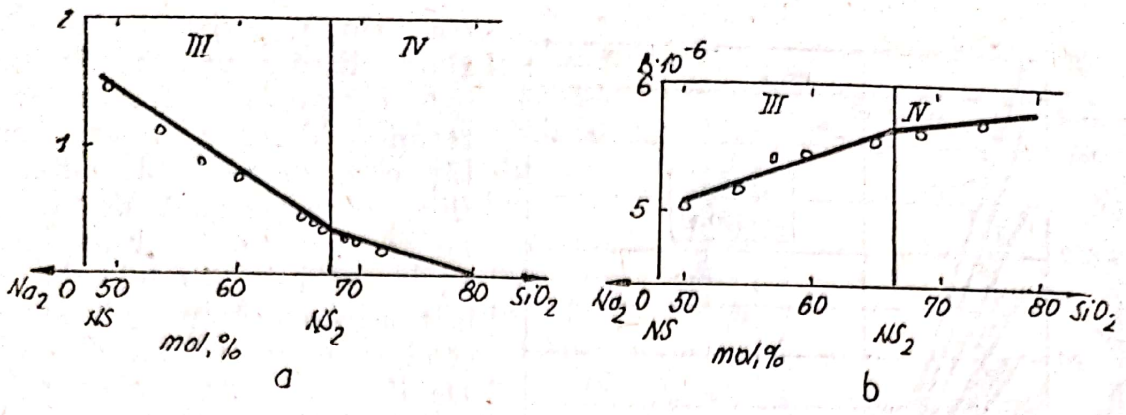


Fig. 5.28. Variația factorilor α' (a) și B (b) în expresia: $\ln \eta = \alpha' + B/T^2$. Evstropiev, Skorneakov, Kuznețov [183].

ziție și marchează o discontinuitate la trecerea dintr-un subsistem în altul. Aceasta pune în evidență, o dată mai mult, influența relațiilor de parageneză asupra topiturilor sistemului.

Prin înlocuirea SiO_2 cu oxizi bi și trivalenți, viscozitatea topiturilor din sistemul Na_2O-SiO_2 scade; cel mai mare efect îl produce B_2O_3 apoi PbO, BaO, ZnO, CaO; excepție fac adaosurile de Al_2O_3 care provoacă creșterea viscozității.

T e m p e r a t u r a d e r i g i d i z a r e a s t i c l e l o r. După cum s-a arătat, temperatura de rigidizare este definită prin temperatura T°_W la care viscozitatea are valoarea $2{,}5 \times 10^{13}$ poise. În cadrul sticlelor din sistemul Na_2O-SiO_2, s-a determinat experimental variația temperaturii de rigidizare (fig. 5.29) [152]. Pe aceeași diagramă este trasată curba liquidus cu eutecticele e_3 și e_4. Curba de rigidizare arată paralelismul între fenomenul de solidificare, la trecerea din lichid în cristal și fenomenul de rigidizare a sticlelor, la care se sfîrșește procesul de agregare structurală. Curba de rigidizare arată că, în fiecare subsistem apare cîte un minim al temperaturii de rigidizare e'_3 și e'_4, strîns legate de eutecticele curbei liquidus.

Acest paralelism este deosebit de interesant și a condus la ideea caracterului m i c r o e u t e c t i c al fenomenelor de formare a fazelor cvasiordonate vitroase: prin analogie cu mecanismul cristalizării se întrevede un mecanism al agregării structurale a sticlelor, privind formarea „fazelor cvasiordonate vitroase".

P r o p r i e t ă ț i l e c h i m i c e a l e t o p i t u r i l o r. Încălzind la 1400°C timp de 20—200 ore, topituri de compoziție diferită în cadrul sistemelor Na_2O-SiO_2 (fig. 5.30, a) [153] și Li_2O-SiO_2 (5.30, b) s-a determinat pierde-

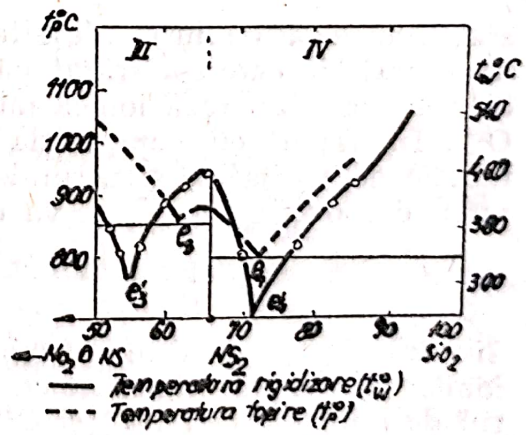


Fig. 5.29. Variația temperaturii de rigidizare a sticlelor în sistemul Na_2O-SiO_2. Botvinkin [152].

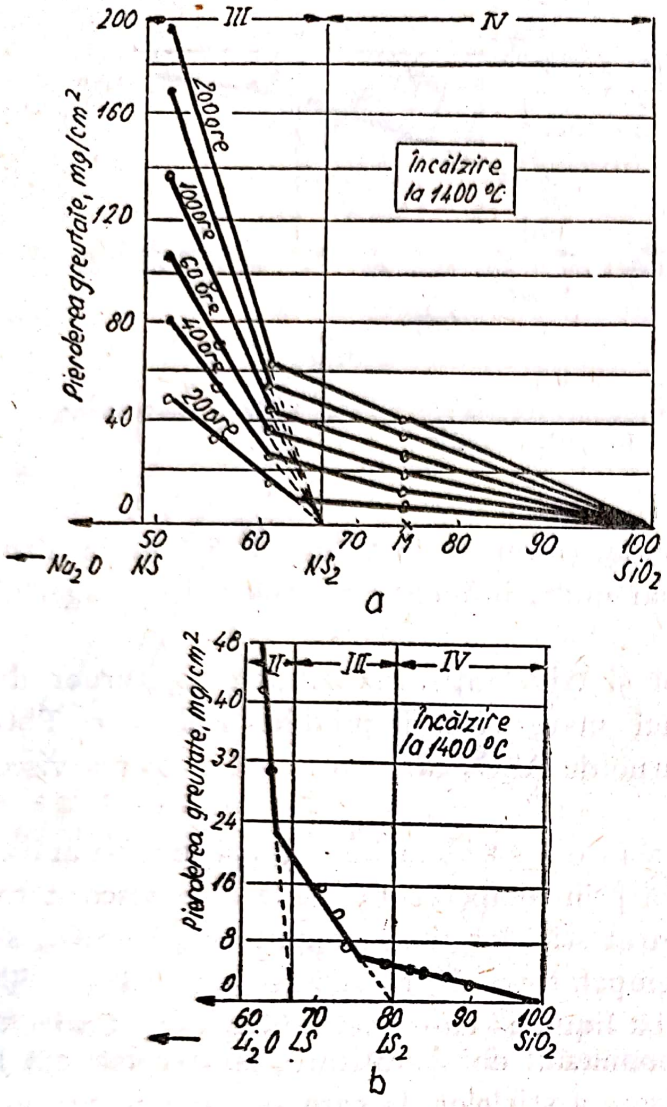


Fig. 5.30. Variația pierderii prin vaporizare la topiturile în sistemele Na_2O-SiO_2 și Li_2O-SiO_2. Turner [153].

rea prin vaporizare. Curbele prezintă discontinuități marcante legate de paragenezele de echilibru termic. Variația acestei proprietăți este deosebit de interesantă, fiind direct legată de natura legăturilor chimice în structura topiturii chiar la temperatură cu mult superioară celei la care are loc cristalizarea. De data aceasta, natura structurii cvasiordonate vitroase eterogene este pusă în evidență foarte clar: vaporizarea SiO_2 liber este nulă, vaporizarea $Na_2O \cdot 2SiO_2$ are valori mai ridicate, iar cea a $Na_2O \cdot SiO_2$ este foarte accentuată. Cantitativ, o topitură de anumită compoziție M manifestă această proprietate direct proporțional cu legăturile chimice prezente în structură. Natura legăturilor chimice în structura topiturilor este determinată de relațiile de echilibru de fază, care sînt în bună măsură aceleași ca și la structurile cristaline.

Densitatea topiturilor și sticlelor în sistemul Na_2O-SiO_2 variază de la 2,203, la sticla de silice, la 2,566, la sticla corespunzînd topiturii metasilicatului de sodiu.

Densitatea crește cu ridicarea conținutului de Na_2O după o curbă (fig. 5.31, a) [131] care prezintă o inflexiune neînsemnată. Pentru a stabili o legătură între densitatea și structura sticlelor, se va urmări teoria structurală în care s-a arătat că ionii de oxigen au raza ionică mare, iar ionii Si^{4+} și Na^{4+} au rază ionică mică și se intercalează în spațiile dintre ionii de O^{2-}. În raport cu compoziția sticlei, volumul ionilor de oxigen variază în funcție de formațiile structurale prezente. Volumul mediu pentru un ion de oxigen V_0 se va calcula după formula:

$$V_0 = \frac{[V_{\text{sticlă}} - (V_{Si} \times N_{Si}) - (V_{Na} \times N_{Na})]}{N_0}$$

În care $V_{\text{sticlă}}$ este volumul molar al sticlei; V_{Si} și V_{Na} — volumele medii ale ionilor Si^{4+} și Na^{+} calculate cu ajutorul razelor ionice; N_{Si}, N_{Na}, N_0 — numărul de ioni de Si^{4+}, Na^{+} și O^{2-} care intră într-un mol de sticlă. În diagramă (fig. 5.31, b) se dă variația volumului mediu al ionului de oxigen în cadrul sticlelor din sistemul Na_2O-SiO_2. Se constată că, plecînd de la sticla de silice V_0 scade ușor cu creșterea conținutului de Na_2O, atîta timp cît sticlele se găsesc

în subsistemul IV; sticla corespunzînd compoziției NS_2 are cel mai scăzut volum mediu al ionului de oxigen; în subsistemul III, cu creșterea conținutului de Na_2O, are loc o creștere a valorilor V_0. Discontinuitatea variației volumului ionului de O^{2-} la trecerea dintr-un subsistem în altul, demonstrează de asemenea influența echilibrelor termice asupra structurii sticlelor. Echilibrele termice care determină constituția în raport cu parageneza la masele eterogene de silicați cristalini sînt determinate și pentru structura maselor de silicați vitroși. Discontinuitatea semnalată nu poate fi explicată, admițînd la sticlă o structură omogenă în funcție de compoziția oxidică, ci numai admițînd structura eterogenă cvasiordonată vitroasă. Structura cvasiordonată eterogenă la silicații vitroși poate fi considerată ca o structură incipientă, din care derivă, ulterior, constituția de parageneză a masei cu structură ordonată cristalină.

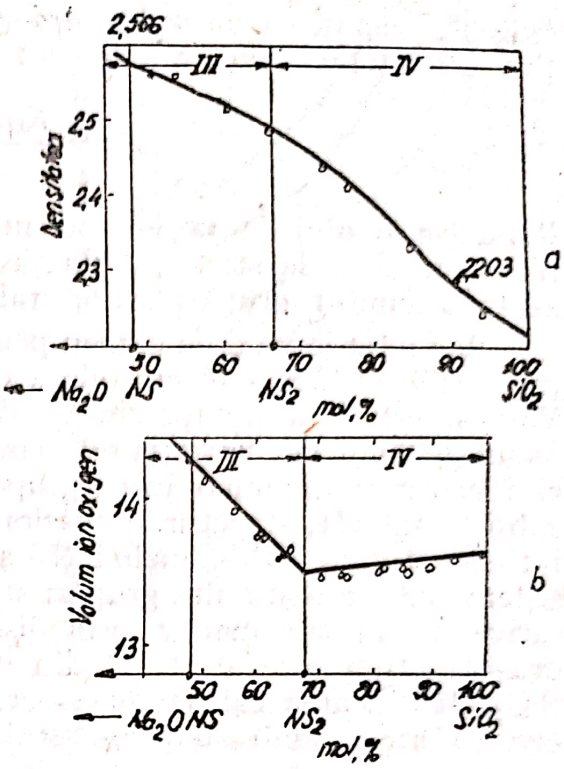


Fig. 5.31. Variația densității (a) și a volumului mediu al ionului de oxigen (b) a sticlelor în sistemul $Na_2O—SiO_2$. Evstropiev, Toropov [131].

Proprietățile optice la sticle în sistemul $Na_2O—SiO_2$. Indicele de refracție al sticlelor din sistemul $Na_2O—SiO_2$ crește pe măsură ce se mărește conținutul de Na_2O (fig. 5.32) [131]. Curba prezintă o alură continuă cu o slabă inflexiune, aproape imperceptibilă.

Mai interesant este însă să se urmărească raportul dintre proprietățile optice și relațiile de structură, plecînd de la refracția molară a sticlei. Refracția molară este definită prin relația:

$$R_{\text{sticlă}} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{m}{d}$$

în care m este greutatea moleculară a sticlei; d — densitatea sticlei; n_D — indicele de refracție al sticlei.

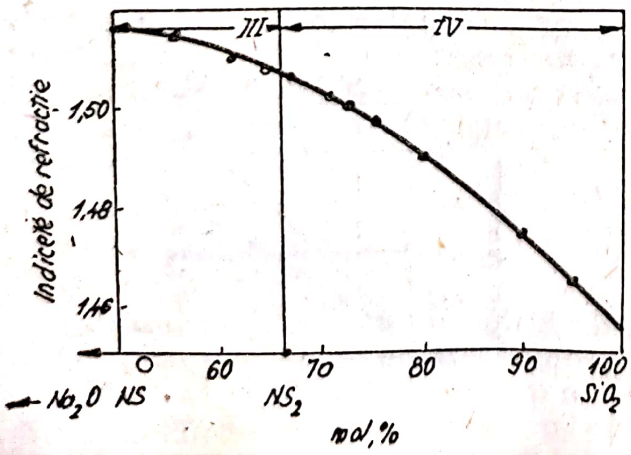


Fig. 5.32. Variația indicelui de refracție la sticle în sistemul $Na_2O—SiO_2$. Evstropiev, Toropov [131].

Dacă formula sticlei în rapoarte molare este $xNa_2O \cdot ySiO_2$, refracția molară poate fi privită ca o funcție aditivă a refracției ionilor care alcătuiesc structura sticlei: $R_{\text{sticlă}} = yR_{Si} + 2xR_{Na} + (x+2y)R_0$. Determinanți pentru structura sticlei fiind ionii de oxigen care au raza ionică mare (cationii Si^{4+} și Na^+ intră în interspațiile ionilor de

oxigen), rezultă că variaţia refracţiei molare la sticlă este legată de refracţia ionului de oxigen:

$$R_0 = \frac{R_{\text{sticlă}} - yR_{Si} - 2xR_{Na}}{x + 2y}$$

Refracţia ionului de oxigen este un indice sensibil, capabil să semnaleze grupările structurale la sticle în funcţie de compoziţie; variaţia sa poate indica prezenţa anumitor grupări structurale.

Refracţia ionului de oxigen pentru sticlele din cadrul sistemului $Na_2O—SiO_2$ (fig. 5.33) arată o creştere odată cu creşterea conţinutului de Na_2O din sticlă. Variaţia este liniară şi prezintă o discontinuitate la trecerea din subsistemul III în subsistemul IV. Variaţia este continuă atîta timp cît în sistem au loc modificări cantitative numai între grupe structurale, care rămîn aceleaşi. Astfel, în subsistemul III, structurile cvasiordonate vitroase sînt alcătuite din două entităţi structurale, corespunzînd NS şi NS_2, în proporţii variabile. În celălalt subsistem sînt prezente alte grupări structurale, ceea ce provoacă o schimbare calitativă cu un salt marcat prin discontinuitatea semnalată. În subsistemul IV, cvasistructura este alcătuită din două entităţi structurale corespunzînd NS_2 şi SiO_2. Modificarea calitativă structurală în cadrul sistemului se produce la trecerea dintr-un subsistem în altul.

Influenţa altor oxizi metalici asupra indicelui de refracţie a sticlelor silicosodice este studiată (fig. 5.34). Se dau indicii de refracţie, plecînd de la o sticlă cu compoziţia de bază 70% SiO_2 + 30% Na_2O, la care Na_2O s-a înlocuit succesiv prin oxizii MgO, ZnO, BaO, PbO, SrO, CaO, SiO_2 rămînînd constant.

Proprietăţi electrice la topituri şi sticle în sistemul $Na_2O—SiO_2$. Conductivitatea topiturilor, în cadrul sistemului $Na_2O—SiO_2$ la temperaturi înalte (fig. 5.35), nu prezintă o variaţie liniară, ci apar inflexiuni în dreptul topiturilor a căror compoziţie se apropie de NS_2.

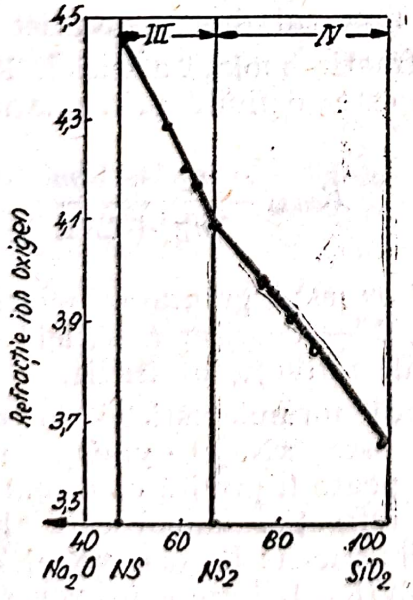


Fig. 5.33. Variaţia refracţiei ionului de oxigen la sticlele în cadrul sistemului $Na_2O—SiO_2$. Evstropiev, Toropov [131].

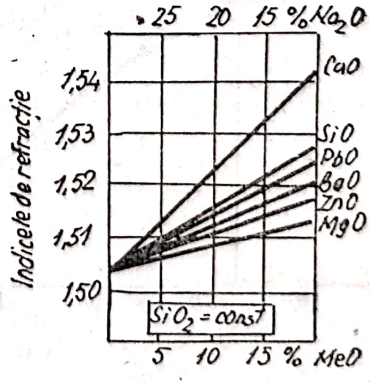


Fig. 5.34. Influenţa oxizilor metalici asupra indicelui de refracţie a sticlelor silico-oxidice. Evstropiev, Toropov [131].

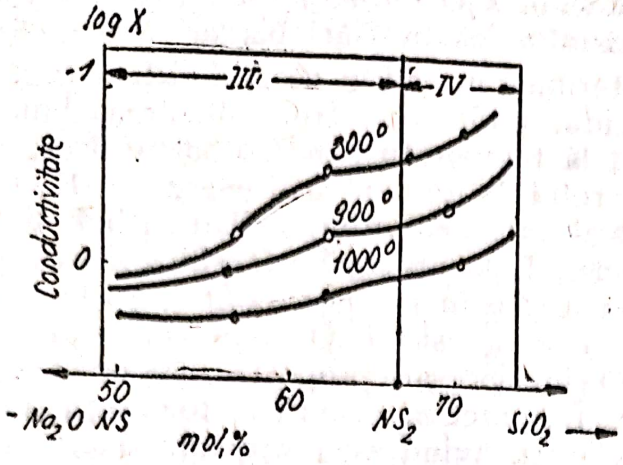


Fig. 5.35. Conductivitatea topiturilor din sistemul Na_2O-SiO_2 la temperaturi înalte. Evstropiev, Toropov [131].

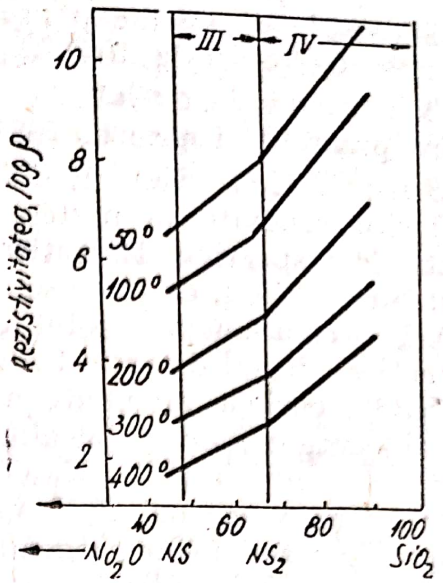


Fig. 5.36. Rezistivitatea sticlelor din sistemul Na_2O-SiO_2 la temperaturi scăzute. Evstropiev, Toropov [131].

Rezistivitatea sticlelor în cadrul acestui sistem la temperaturi de 50—400°C (fig. 5.36) variază liniar cu o discontinuitate la trecerea din subsistemul III în IV.

5.3.3. SISTEMUL $Na_2O-B_2O_3$

Redat în fig. 5.37 [148], sistemul pune în evidență rolul de fondant acid al B_2O_3, ca substituent al SiO_2 în masele de silicați. Compușii din acest sistem sînt mai acizi; astfel, alături de metaboratul de sodiu NB apar compușii NB_2, NB_3 și NB_4 ale căror puncte de topire sînt cu peste 100°C mai joase decît ale compușilor corespunzători din sistemul Na_2O-SiO_2. Eutecticele sistemului $Na_2O-B_2O_3$ sînt în general cu circa 200°C mai coborîte decît cele din sistemul Na_2O-SiO_2. Cel mai interesant este eutecticul subsistemului acid $NB_4-B_2O_3$, al cărui punct de topire este sub 600°C. Pentru masele oxidice tehnice, B_2O_3 este un fondant acid de primă importanță; topiturile sînt incolore, ceea ce ridică interesul acestui fondant, întrucît nu modifică culoarea fabricatelor.

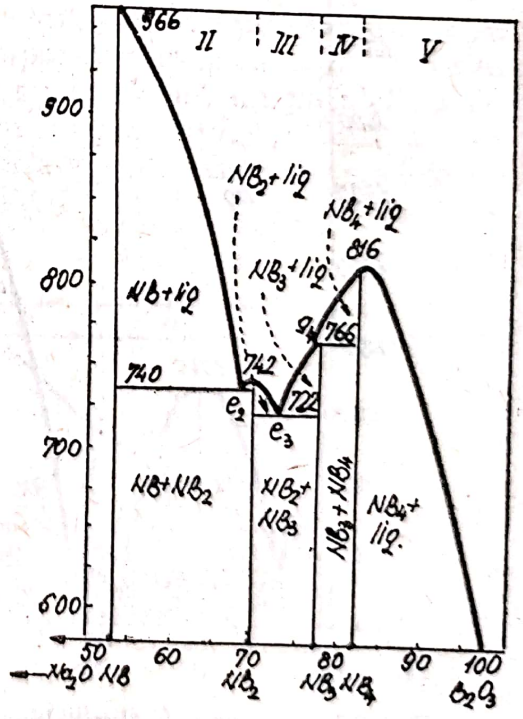


Fig. 5.37. Sistemul $Na_2O-B_2O_3$. Morey, Merwin [148].

5.3.4. SISTEMUL K_2O-SiO_2

Silicații de potasiu. În cadrul sistemului K_2O-SiO_2 sînt cunoscuți trei compuși:

Metasilicatul de potasiu, $K_2O \cdot SiO_2$, este un compus cu punct de topire congruent la 976°C; cristalizează în granule rombice;

Disilicatul de potasiu, $K_2O \cdot 2SiO_2$, este un compus congruent, cu punct de topire la 1045°C; cristalizează în plăci rombice;

Tetrasilicatul de potasiu, $K_2O \cdot 4SiO_2$, este un compus congruent cu punct de topire la 785°C; cristalizează în plăci biaxe.

Sistemul K_2O-SiO_2. Echilibrele termice în cadrul acestui sistem (fig. 5.38) [154] sînt studiate în partea lui acidă, unde apar trei subsisteme binare cu eutecticele respective. Eutecticele sînt la temperaturi mai coborîte decît la sistemul Na_2O-SiO_2, de unde se deduce rolul de fondant mai energic al K_2O decît Na_2O. Pentru a compara rolul fondant al oxizilor alcalini se dau curbele liquidus și eutecticele în subsistemul IV la sistemele Li_2O-SiO_2, Na_2O-SiO_2 și K_2O-SiO_2 (fig. 5.39); curbele au pante mai accentuate în ordinea $Li_2O < Na_2O < K_2O$; cel mai energic fondant alcalin față de SiO_2 este K_2O, avînd cel mai coborît eutectic. În comparație cu Na_2O și Li_2O sînt necesare proporții mai mici de K_2O pentru a atinge același efect fondant. În practica ceramică, fondanții de K_2O (feldspații potasici) sînt totdeauna preferați, avînd avantajul unui consum mai redus față de cei sodici.

Fenomenul de topire se explică punîndu-l în legătură cu raza ionică a Li^+, Na^+, K^+: ionii de litiu au raza cea mai mică, iar cei de potasiu, raza cea mai mare. Structura alcătuită numai din grupe $[SiO_4]^{4-}$, cum este la cuarț, are stabilitate termică foarte ridicată (punct de topire 1713°C).

Intercalarea între grupele $[SiO_4)^{4-}$ a ionilor de Li^+, cu rază mică, are drept consecință un efect slab asupra stabilității rețelei; ionii de K^+, cu rază mare, micșorează mai substanțial stabilitatea rețelei. De aceea, la sistemul Li_2O-SiO_2,

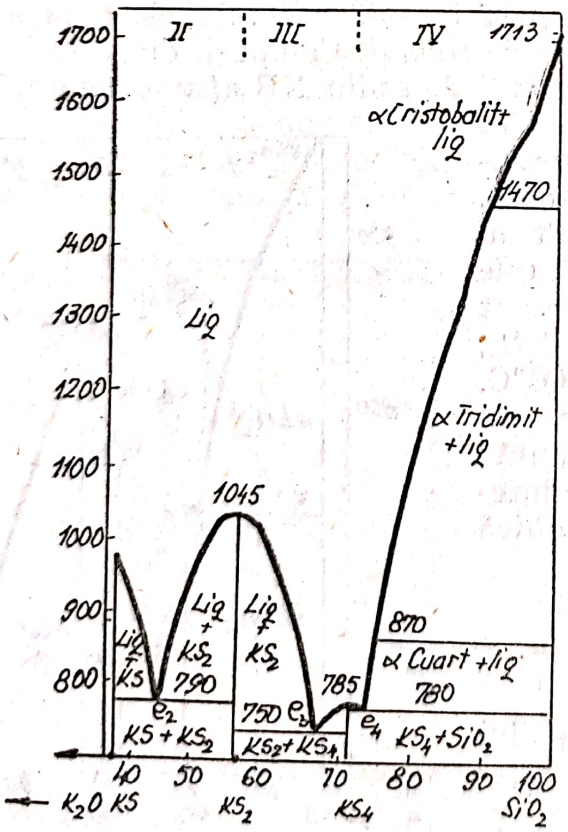


Fig. 5.38. Sistemul K_2O-SiO_2. Kracek, Bower, Morey [131].

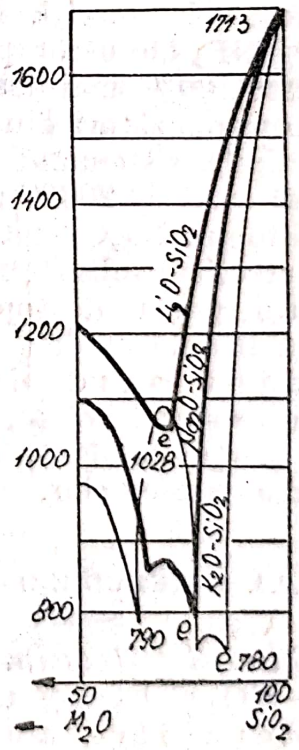


Fig. 5.39. Acțiunea fondantă a K_2O, Na_2O, Li_2O asupra silicei.

stabilitatea termică este mai bună decît la sistemul $K_2O—SiO_2$; în consecință, topirea la sistemul $K_2O—SiO_2$ are loc la temperaturi mai joase, iar cantitativ, K_2O în mică proporție are un efect fondant egal cu LiO_2 în mare proporție. Acțiunea ionului Na^+, cu rază ionică intermediară se situează între Li^+ și K^+.

5.3.4.1. *PROPRIETĂȚILE TEHNICE ALE SISTEMULUI $K_2O—SiO_2$*

Unele din propriietățile tehnice examinate la sistemele precedente vor fi analizate comparatv și la sistemul $K_2O—SiO_2$.

Densitatea sticlelor în sistemul $K_2O—SiO_2$ crește proporțional cu creșterea conținutului de K_2O (fig. 5.40, a). Se observă o discontinuitate a variației densității la trecerea din subsistemul IV în III.

Mai interesantă este variația volumului mediu al ionului de oxigen V_0 în cadrul sticlelor din acest sistem (fig. 5.40, b). Și aici se remarcă o discontinuitate vizibilă la trecerea din subsistemul IV în III, de unde se trage concluzia asupra corelației între echilibrele termice și structura silicaților vitroși din acest sistem.

Prin comparație cu sistemul $Na_2O—SiO_2$ se observă că V_0, în subsistemul IV, la sistemul $K_2O—SiO_2$, crește odată cu conținutul de K_2O, pe cînd în sistemul $Na_2O—SiO_2$ scade cu creșterea conținutului de Na_2O. Aceasta înseamnă că ionul Na^+ are o acțiune de comprimare asupra volumului ionului O^{2-}, pe cînd K^+ are o acțiune de afînare asupra rețelei; ionul Li^+ are o acțiune mai pronunțată de îndesare a rețelei decît ionul Na^+.

Aceste observații, puse în legătură cu mărimea razelor ionilor alcalini vin să confirme cele arătate la stabilitatea chimică și termică a rețelelor vitroase.

În adevăr, ionul K^+, cu rază mare, afînează rețeaua pe cînd ionii Na^+ și Li^+, cu raze mici, se intercalează în rețea compactizînd-o.

Proprietățile optice la sticle în sistemul $K_2O—SiO_2$. Indicele de refracție la sticlele din sistemul $K_2O—SiO_2$ crește pe măsură ce se mărește conținutul de K_2O (fig. 5.41) [131]. O comparație între variația indicelui de refracție n_D la sistemele cu Li_2O, Na_2O, K_2O nu confirmă un paralelism cu așezarea elementelor în sistemul periodic sau cu razele ionice; după aceste criterii ar fi trebuit ca cel mai mare indice de refracție să existe la sticlele cu densitate mai ridicată, în ordinea K_2O, Na_2O, LiO_2.

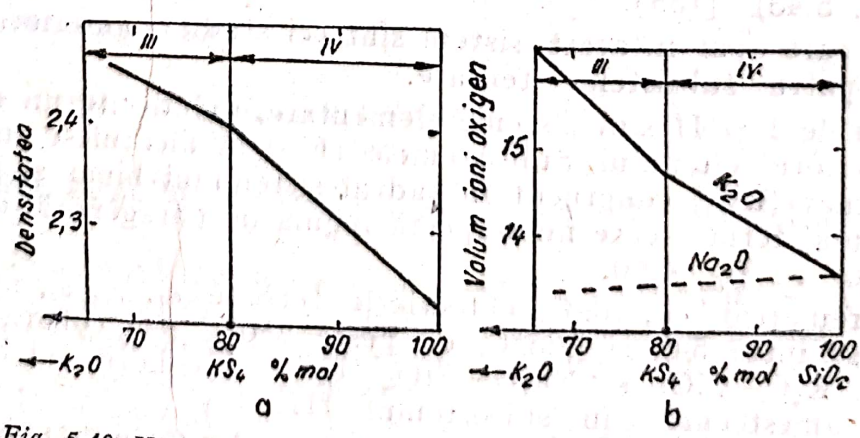


Fig. 5.40. Variația densității (a) și a volumului mediu al ionului de oxigen (b) la sticlele în sistemul $K_2O—SiO_2$. Evstropiev și Toropov [131].

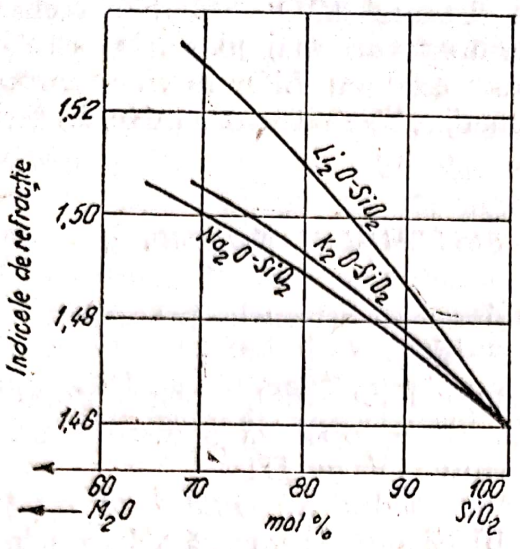


Fig. 5.41. Variația indicelui de refracție la sticlele silico-alcaline. Evstropiev, Toropov [131].

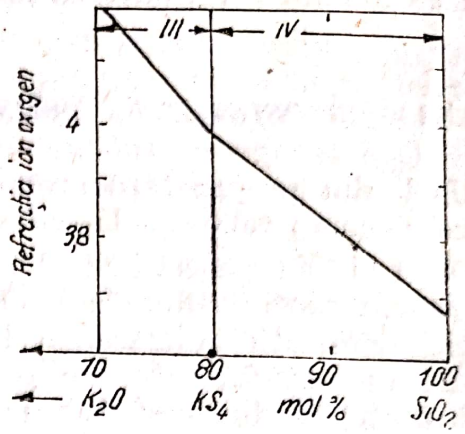


Fig. 5.42. Variația indicelui de refracție a ionului de oxigen la sticlele din sistemul K_2O-SiO_2. Evstropiev, Toropov [131].

Se constată că, sticlele de K_2O au indici de refracție superiori celor de Na_2O.

Variația refracției ionului de oxigen (fig. 5.42) [131] în sistemul K_2O-SiO_2 crește liniar cu creșterea concentrației oxidului alcalin și prezintă o discontinuitate la trecerea din subsistemul IV în III; aceasta confirmă cele arătate mai înainte și anume, schimbarea calitativă a grupărilor structurale la treceera dintr-un subsistem în altul.

5.3.5. SISTEMUL $Na_2O-K_2O-SiO_2$

Sistemul pune în evidență acțiunea fondantă a oxizilor K_2O și Na_2O față de SiO_2 (fig. 5.43) [155].

Compușii care apar în acest sistem sînt cei studiați anterior. Sistemul este împărțit în patru subsisteme ternare.

Subsistemele I și II sînt sisteme elementare, avînd cîte un eutectic ternar e_1 și e_2 în interiorul cîmpului. Subsistemele III și IV alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar (KS_4) congruent în cadrul sistemului binar și incongruent în cadrul sistemului ternar, care nu respectă regula de parageneză, după exemplul arătat anterior în fig. 4.60.

Este de remarcat că, toate eutecticele ternare e_1, e_2, e_3, au punctele de topire cuprinse între 540 și 665°C, cu peste 250°C mai coborîte decît la sistemele binare K_2O-SiO_2 și Na_2O-SiO_2; cel mai coborît eutectic este e_3 de care ascultă amestecurile în subsistemul III.

De aici se deduce că, oxizii alcalini K_2O și Na_2O împreună au o acțiune fondantă mai pronunțată decît cea a fiecărui oxid alcalin în parte. În cazul feldspaților alcalini, aceștia conțin în mod natural, prin izomorfie, atît K_2O cît

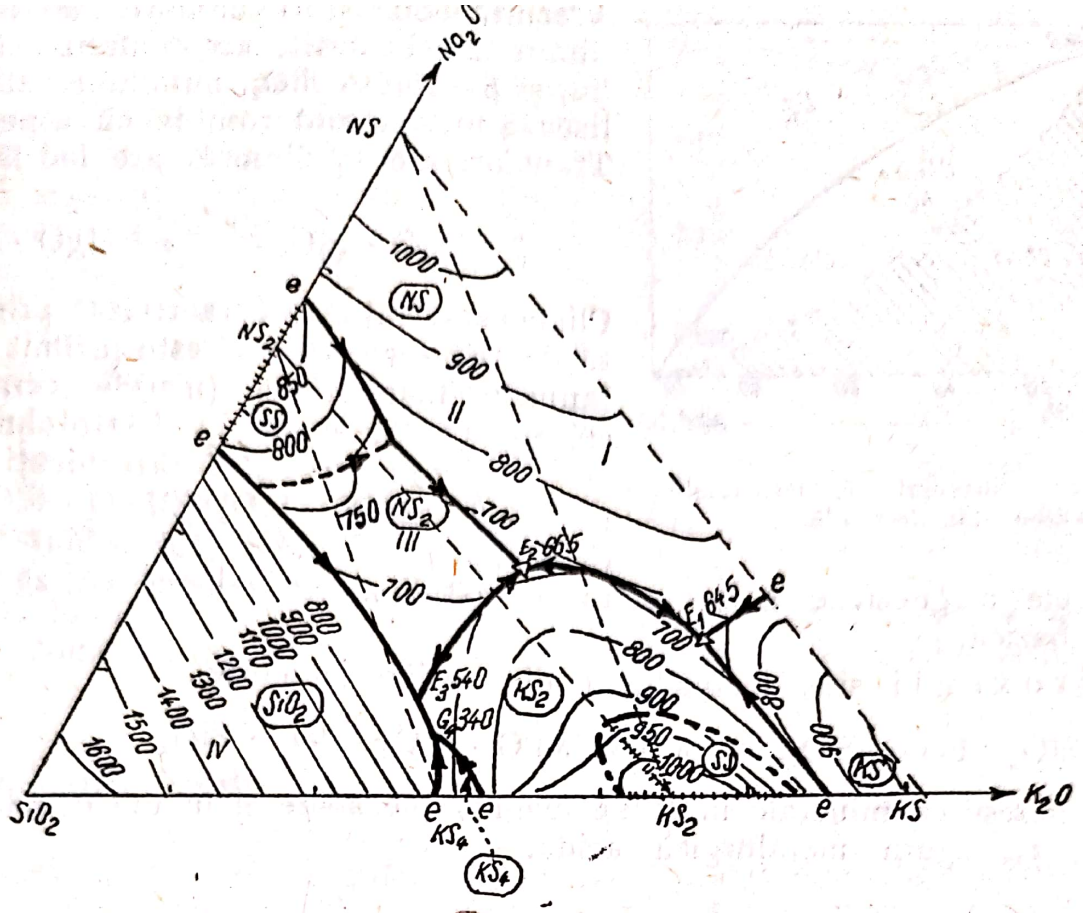


Fig. 5.43. Sistemul $Na_2O—K_2O—SiO_2$. Kracek [155].

și Na_2O, ceea ce explică preferința de utilizare în tehnică a feldspaților ca materie primă fondantă alcalină, față de carbonatul de sodiu care nu conține decît un singur oxid alcalin fondant.

5.4. *SISTEMELE OXIDICE ALCALINO-PĂMÎNTOASE*

5.4.1. SISTEMUL $MgO—SiO_2$

5.4.1.1. *SILICAȚII DE MAGNEZIU ANHIDRI*

În cadrul sistemului $MgO—SiO_2$ sînt cunoscuți doi silicați de magneziu anhidri:

Ortosilicatul de magneziu-forsteritul — $2MgO \cdot SiO_2$ — este congruent, cu punct de topire 1890 °C, cristalizează în prisme rombice. Forsteritul este un compus cu proprietăți refractare deosebite și este întîlnit în silicații tehnici la refractarele magnezice.

Metasilicatul de magneziu — enstatitul — $MgO \cdot SiO_2$ — este incongruent, disociindu-se la 1557 °C în forsterit și o topitură g_2:

$$MgO \cdot SiO_2 \overset{1557°C}{\rightleftharpoons} 2MgO \cdot SiO_2 + \text{liq } g_2$$

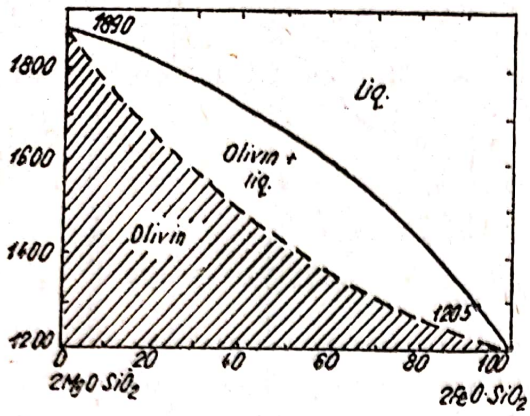


Fig. 5.44. Sistemul forsterit-faialit. Bowen, Schairer [156].

Prezintă două stări polimorfe: α—$MgO \cdot SiO_2$, numit clinoenstatit, ce cristalizează monoclin, şi β—$MgO \cdot SiO_2$, numit enstatit, cristalizează în sistemul rombic cu aspect fibros. Transformarea polimorfă are loc la 1140 °C:

$$\beta\text{—}MgO \cdot SiO_2 \overset{1140°C}{\rightleftharpoons} \alpha\text{—}MgO \cdot SiO_2$$

Clinoenstatitul este caractreizat prin proprietăţile sale dielectrice şi este întîlnit în porţelanurile magneziene (masele ceramice de steatit) pentru izolatori electrotehnici.

Olivinele sînt ortosilicaţi din seria izomorfă $2MgO \cdot SiO_2$—$2FeO \cdot SiO_2$ (forsterit—faialit) (fig. 5.44) [156]. Sînt întîlniţi în mineralele magneziene bazice şi unele mase oxidice tehnice ca zgura metalurgică bazică.

Piroxenii sînt metasilicaţi din seriile izomorfe:

$MgO \cdot SiO_2$—$FeO \cdot SiO_2$, respectiv $MgO \cdot SiO_2$—$CaO \cdot SiO_2$.

Se găsesc ca minerale în rocile magneziene acide şi în unele mase oxidice tehnice, ca zgura metalurgică acidă.

5.4.1.2. *SILICAŢII DE MAGNEZIU HIDRATAŢI*

Serpentinul $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ este un hidrosilicat de magneziu bazic; se găseşte ca antigorit sau crisotil fibros, ultimul fiind azbestul crisotilic; cristalizează rombic.

Antofilitul $7MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 2H_2O$ face parte din grupa amfibolilor; uneori cristalizează în fibre rombice; este azbestul amfibolic.

Steatitul (talcul) $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ cristalizează monoclin.

Silicaţii de magneziu hidrataţi sînt compuşi rezultaţi în natură din hidratarea ortosilicatului anhidru:

$$\underset{\text{forsterit}}{2(2MgO \cdot SiO_2)} + 2H_2O + CO_2 = \underset{\text{serpentin}}{3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} + MgO \cdot CO_2$$

Silicaţii de magneziu hidrataţi prin încălzire se disociază, trecînd în clinoenstatit.

Prin calcinare la 600 °C, steatitul trece în protoenstatit, care reprezintă o fază metastabilă a steatitului şi anume: reţeaua cristalină a steatitului din care s-au eliminat hidroxilii. La 800 °C are loc o regrupare, formîndu-se o nouă reţea şi anume cea a clinoenstatitutului, cu punere în libertate de SiO_2

$$\underset{\text{steatit}}{3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O} \overset{600°C}{\longrightarrow} \underset{\text{protoenstatit}}{3MgO \cdot 4SiO_2} + H_2O \overset{800°C}{\longrightarrow} \underset{\text{clinoenstatit}}{3(MgO \cdot SiO_2)} + \underset{\text{cristobalit}}{SiO_2}$$

Sistemul $MgO-SiO_2$. Relaţiile de echilibru termic împart sistemul (fig. 5.45) [157, 158] în trei subsisteme binare. Subsistemul I are un eutectic e_1 la temperatură foarte înaltă (1850 °C), ceea ce arată că acest subsistem prezintă deosebit interes pentru refractare: la extrema stîngă se găsesc mase bogate în MgO, care corespund refractarelor magnezite; la extrema dreaptă sînt mase bogate în forsterit şi corespund refractarelor forsteritice. Subsistemul II ascultă de peritecticul g_2, la 1557 °C; se constată că adaosuri crescînde de MgO fac să crească punctul de topire al amestecurilor. Subsistemul III are un eutectic e_3 la 1545 °C, ceea ce arată o acţiune slab fondantă a MgO faţă de SiO_2. În acest subsistem se semnalează un larg domeniu de lichide nemiscibile în regiunea topiturilor acide.

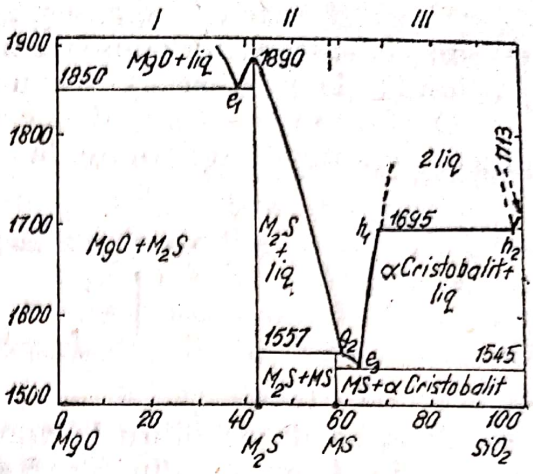


Fig. 5.45. Sistemul $MgO-SiO_2$. Bowen, Anderson [157]; Greig [158].

5.4.2. SISTEMUL $CaO-SiO_2$

Silicaţii de calciu. În cadrul acestui sistem sînt semnalaţi patru compuşi:

Silicatul tricalcic — alitul — $3CaO \cdot SiO_2$ — cristalizează în plăci trigonale. Cercetările cu ajutorul microscopului pentru temperatură înaltă argumentează că, silicatul tricalcic este un compus incongruent în prezenţa fazei lichide după relaţia:

$$3CaO \cdot SiO_2 \overset{2070°C}{\rightleftharpoons} CaO + \text{liq } g_1$$

La discutarea relaţiilor de echilibrare termice, în cele care urmează se va ţine seama de acest punct de vedere. De asemenea, la răcire se disociază în fază solidă la temperatura de 1250 °C

$$3CaO \cdot SiO_2 \overset{1250°C}{\rightleftharpoons} CaO + 2CaO \cdot SiO_2$$

Domeniul său de stabilitate este între 1250 °C şi 2070 °C; deasupra şi dedesuptul acestor temperaturi se disociază şi, de aceea, existenţa sa a fost necunoscută şi controversată mult timp. Viteza de disociere la 1250 °C este însă mică, aşa că la răcirea rapidă, în procesele industriale, rămîne stabilizat la temperatura obişnuită prin subrăcire.

Mecanismul disocierii alitului este următorul: la 1900 °C, reţeaua „alitului" desfăcîndu-se trece într-o fază intermediară numită metaalit, care este o soluţie solidă (cristale mixte) de CaO în $2CaO \cdot SiO_2$. Aceasta reprezintă o stare de dezamestec (pertitizare) care se recunoaşte în unele clinchere de ciment portland supraarse.

$$\underset{\text{alit}}{3CaO \cdot SiO_2} \xrightarrow{1900°C} ss\ (CaO-2CaO \cdot SiO_2) \xrightarrow{1250°C} CaO + 2CaO \cdot SiO_2$$
$$\text{metaalit}$$

Silicatul tricalcic se găsește ca constituent principal în cimentul portland; el este constituientul valoros, căruia i se datorește îndeosebi întărirea cimentului portland; de asemenea, este un constituient al refractarelor dolomitice.

Ortosilicatul de calciu — belitul — $2CaO \cdot SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 2130°C. Prezintă patru forme polimorfe:

$$\gamma - C_2S \overset{725^\circ C}{\rightleftharpoons} \beta - C_2S \overset{1450^\circ C}{\rightleftharpoons} \alpha - C_2S \overset{2130^\circ C}{\rightleftharpoons} liq$$

$$\beta - C_2S \overset{670^\circ C}{\rightleftharpoons} \gamma - C_2S \quad (300-400^\circ C;\ \sim 1150^\circ C)$$

Relațiile de echilibru la transformările polimorfe ale $2CaO \cdot SiO_2$ sînt prezentate în diagrama din fig. 5.46, [159, 160], care reprezintă un sistem unar cu transformări enantiotrope și monotrope de tipul din fig. 4.3 și 4.4.

Forma α cristalizează hexagonal, iar forma β rombic; formele polimorfe α, β și β′ au proprietatea de a se hidrata cu apa dînd mase rezistente; γ—$2CaO \cdot SiO_2$ nu are proprietăți de întărire hidraulică. Pentru a explica proprietatea de întărire hidraulică a compușilor $3CaO \cdot SiO_2$ și a formelor α, β și β′—$2CaO \cdot SiO_2$ și lipsa acestei proprietăți la γ—$2CaO \cdot SiO_2$, se vor cerceta structurile acestor compuși. S-a arătat că, la $3CaO \cdot SiO_2$ cît și la α, β și β′—$2CaO \cdot SiO_2$ ionul Ca^{2+} coordinează structural $[CaO_4]$; la γ—$2CaO \cdot SiO_2$, el coordinează $[CaO_8]$. În primul caz, ionii de Ca^{2+} fiind mai slab pachetați de anioni O^{2-}, se hidratează ușor, dînd hidrosilicați de calciu, ceea ce conduce la întărirea hidraulică. Aceasta constituie teoria structurală a compușilor cu activitate hidraulică.

Transformarea $\beta - 2CaO \cdot SiO_2 \overset{725^\circ C}{\rightleftharpoons} \gamma - 2CaO \cdot SiO_2$ se face cu o considerabilă mărire de volum, ceea ce are ca efect pulverizarea maselor solidificate; creșterea de volum se datorește trecerii de la structura cu coordinare $[CaO_4]$ la cea de formă $[CaO_8]$. Fenomenul de pulverizare a maselor de silicați cu conținut de ortosilicat de calciu este frecvent întîlnit la răcirea clincherului de ciment portland, a zgurilor metalurgice bazice, a refractarelor dolomitice etc.

Stabilizarea formelor polimorfe β și β′ prezintă importanță tehnică, întrucît evită pierderea proprietăților de întărire hidraulică la ciment sau distrugerea refractarelor dolomitice. Stabilizarea formelor β și β′ se face sub influența unor oxizi, de exemplu P_2O_5, B_2O_3, Cr_2O_3 etc, care se adiționează izomorf în cantități mici în rețeaua $2CaO \cdot SiO_2$ și întîrzie transformarea acestuia în formă γ; ei acționează ca „mineralizatori" stabilizanți.

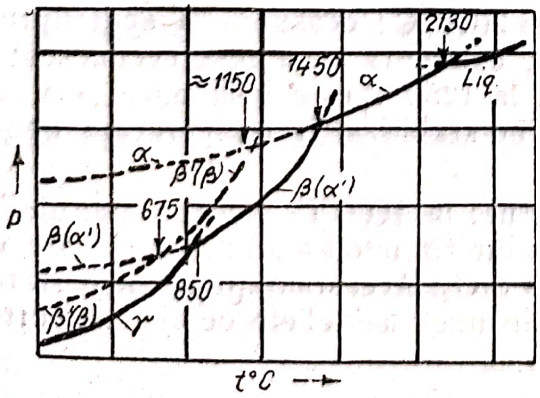


Fig. 5.46. Modificările polimorfe ale $2CaO \cdot SiO_2$. Bredig [159]; Spangenberg [160].

Cercetările au arătat multiplele posibilități de substituire izomorfă în rețeaua α— și β—$2CaO \cdot SiO_2$. Astfel, au fost semnalați unii fosfați silicați de calciu, cărora li s-au atribuit, la început formulele $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ sau $27CaO \cdot P_2O_5 \cdot 12SiO_2$; ei au o rețea hexagonală foarte apropiată de rețeaua hexagonală a α—$2CaO \cdot SiO_2$. Ulterior, s-a arătat că acești presupuși compuși sînt de fapt membrii seriei izomorfe $3CaO \cdot P_2O_5$—$2CaO \cdot SiO_2$ (v. fig. 5.175). De asemenea, s-a pus în evidență seria izomorfă $2CaO \cdot K_2O \cdot P_2O_5$—$2CaO \cdot SiO_2$ și $2CaO \cdot Na_2O \cdot$

· P_2O_5—2CaO · SiO_2. De asemenea, dintr-o topitură corespunzînd la 90% 2CaO · SiO_2 + 10% Na_2O · Fe_2O_3 sau 90% 2CaO · SiO_2 + 10% Na_2O · Al_2O_3 s-au obținut cristale care analizate roentgenografic au arătat parametri reticulari $a_0 = 5{,}40 \ldots 5{,}44$ Å și $c_0 = 7{,}00 \ldots 7{,}02$ Å, identici cu parametrii reticulari ai α—2CaO · SiO_2 ($a_0 = 5{,}40$ Å și $c_0 = 7{,}00$ Å).

Analiza termică arată că, la compusul pur, temperatura de transformare α—2CaO · SiO_2 ⇌ β—2CaO · SiO_2 este de 1436°C; prin adaosuri crescînde de diferiți oxizi se constată că, punctul de transformare scade (fig. 5.47). Scăderea punctului de transformare este variabilă după natura oxidului adăugat, ceea ce este un indiciu, privind efectul de întîrziere al transformării, adică eficacitatea stabilizatorului. Se remarcă acțiunea energică a P_2O_5, B_2O_3, K_2O, Cr_2O_3 etc.

Pirosilicatul de calciu — rankinitul — 3CaO · $2SiO_2$ se topește incongruent la 1464°C; se disociază în ortosilicat de calciu și o topitură. Se găsește ca mineral natural și în zgura metalurgică.

Metasilicatul de calciu — wollastonitul — CaO · SiO_2 se topește congruent la 1540°C. Se prezintă în două stări polimorfe: α—CaO · SiO_2 numit pseudowollastonit, are rețea pseudohexagonală; β—CaO · SiO_2 cristalizează acicular monoclin. Transformarea polimorfă are loc la 1160°C.

$$\beta\text{—CaO} \cdot SiO_2 \overset{1160°C}{\rightleftharpoons} \alpha\text{—CaO} \cdot SiO_2 \overset{1540°C}{\rightleftharpoons} \text{liq } g$$

Wollastonitul se întîlnește la devitrifierea unor sticle silico-calco-sodice, precum și în zgura metalurgică acidă.

Silicații de calciu hidratați au o importanță deosebită în fenomenele de hidratare a cimentului; silicații bazici se hidratează ușor, cei acizi se hidratează mai greu. Dată fiind importanța lor, ei vor fi tratați într-un capitol separat, în cadrul studiului echilibrelor la sistemele de silicați hidratați, unde se va detalia sistemul H_2O—CaO—SiO_2.

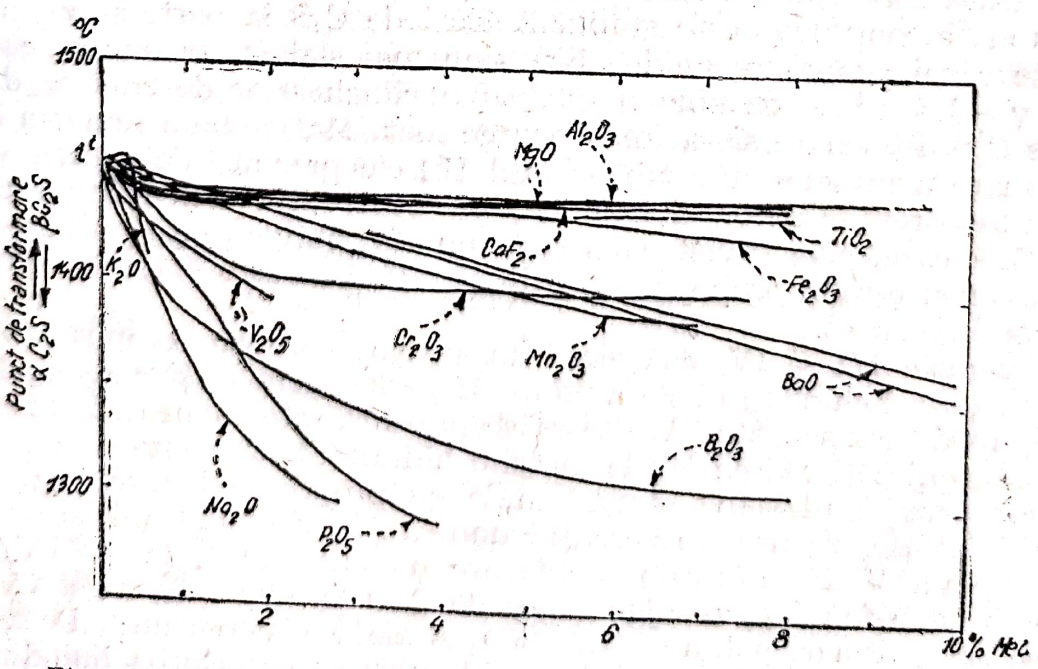


Fig. 5.47. Scăderea punctului de transformare α — C_2S --- β — C_2S prin adaosuri de mineralizatori.

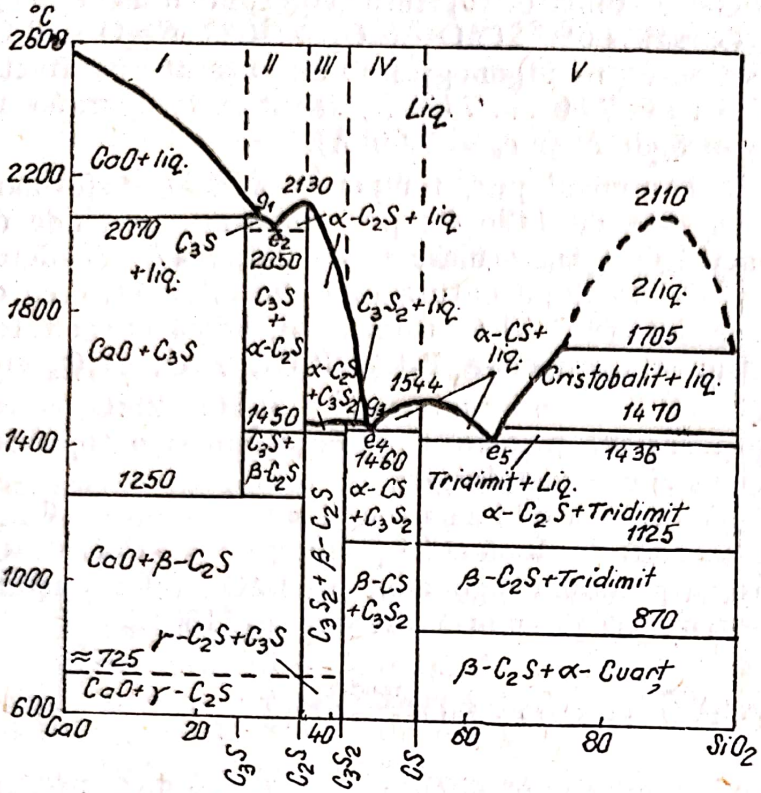


Fig. 5.48. Sistemul $CaO-SiO_2$. Rankin, Wright [137]; Olschanski [161].

Sistemul $CaO-SiO_2$ este un sistem binar complex, prin numărul mare de componenţi şi diversitatea transformărilor polimorfe (fig. 5.48) [137, 139, 161]. Sistemul se împarte în cinci subsisteme binare:

Subsistemele I şi II alcătuiesc un sistem binar cu compus incongruent în prezenţa fazei lichide (C_3S) după tipul arătat în fig. 4.19. Aici apar peritecticul $g_1 = 2070\,°C$ şi eutecticul $e_2 = 2050\,°C$, ambele situate în subsistemul II. În subsistemul I se găsesc puţine mase care să aibă o importanţă tehnică, întrucît aici apar compuşii de parageneză $CaO + C_3S$. Compusul C_3S „alitul" este constituentul valoros al cimentului portland; celălalt constituent CaO liber este însă dăunător, dînd cimenturi care, deşi se întăresc ulterior, se distrug, datorită hidratării CaO, care se face cu mărire de volum (inconsistenţa volumului). În subsistemul I sînt cuprinse unele varuri hidraulice care, pentru a fi folosite, trebuie în prealabil „stinse" cu apă pentru a hidrata CaO liber.

Subsistemul II prezintă interes deosebit pentru chimia cimentului portland; diagrama arată condiţiile de echilibru ale C_3S şi limitele de temperatură în care acest compus incongruent este stabil. Alături de C_3S ia parte şi $\alpha-$ respectiv $\beta-C_2S$ ale cărui proprietăţi hidraulice sînt mai slabe; transformarea sa polimorfă în $\gamma-C_2S$ aduce cu sine pulverizarea clincherelor de ciment, dacă conţinutul de C_2S este mare şi răcirea decurge lent. Mai trebuie remarcată refractaritatea mare a maselor din subsistemul II; ele prezintă de asemenea interes pentru chimia refractarelor dolomitice, cu observaţia dificultăţilor create de prezenţa C_2S, care, prin transformarea polimorfă, pulverizează refractarul, dacă acest component este în proporţie ridicată sau dacă nu este stabilizat prin adaosuri de mineralizatori.

Subsistemele III şi IV alcătuiesc un sistem binar cu compus incongruent în prezenţa fazei lichide; masele ascultă de peritecticul g_3 şi eutecticul e_4, ambele de temperatură scăzută. Aceste mase prezintă interes pentru zgura metalurgică cu proprietăţi „latente" de întărire hidraulică. Capacitatea de hidratare a silicaţilor acizi fiind slabă, aceste mase cu proprietăţi hidraulice „latente" care trebuie accelerate prin intervenţia unui „activator" de hidratare.

Subsistemul V al topiturilor acide are un eutectic e_5 la 1436°C, ceea ce arată efectul slab fondant al adaosurilor de CaO la silice. În acest cîmp, apar numeroase transformări polimorfe ale SiO_2 şi ale wollastonitului. De asemenea, este de remarcat un larg domeniu de lichide nemiscibile. Curba liquidus are un palier la 1698°C tipic sistemelor cu lichide nemiscibile. O topitură din acest

domeniu, lăsată să curgă în picături mici, permite să se obțină picături de sticle diferite: astfel, unele picături au indice de refracție 1,46 iar altele 1,52. Nemiscibilitatea topiturilor silicioase nu apare ca o separare netă ca de exemplu la metal + zgură sau apă + ulei; din cauza viscozității mari, lichidele se întrepătrund zonar, formînd „vine" întîlnite în tehnologia sticlei. Nemiscibilitatea există la toate sistemele de silicați alcalino-pămîntoși și lipsește la sistemele de silicați alcalini. Subsistemul V interesează chimia sticlelor.

5.4.3. SISTEMUL $CaO-B_2O_3$ (fig. 5.49) [162]

Prezintă interes pentru chimia sticlei și a smalțurilor și arată rolul fondant al B_2O_3. Prin substituirea SiO_2 cu B_2O_3, gradul de aciditate al maselor oxidice nu se schimbă, ceea ce face ca stabilitatea hidrolitică să se păstreze. În comparație cu sistemul $CaO-SiO_2$, se constată că eutecticele sistemului $CaO-B_2O_3$ sînt cu circa 500°C mai coborîte: astfel, eutecticul e_5 se topește la 900°C. Pe lîngă compușii: borat tricalcic (C_3B), borat dicalcic (C_2B), borat monocalcic (CB) care au corespondenți în sistemul $CaO-SiO_2$, mai apare diboratul de calciu (CB_2) care nu are corespondent la silicații de calciu. Nemiscibilitatea topiturilor se păstrează și la acest sistem.

5.4.4. SISTEMUL $SrO-SiO_2$

Silicații de stronțiu. În cadrul sistemului $SrO-SiO_2$ sînt identificați doi compuși:

Ortosilicatul de stronțiu—$2SrO \cdot SiO_2$, compus congruent cu punct de topire la circa 1700°C.

Metasilicatul de stronțiu — $SrO \cdot SiO_2$ — compus congruent cu punct de topire la 1580°C.

Sistemul $SrO-SiO_2$. Diagrama de echilibru (fig. 5.50) [163, 164, 165] prezintă trei subsisteme binare, fiecare avînd cîte un eutectic. Interesant este subsistemul III, cu eutecticul la 1358°C. Acest eutectic este cu 80°C mai coborît decît eutecticul corespunzător din sistemul $CaO-SiO_2$, de unde se deduce că SrO este un fondant mai energic decît CaO.

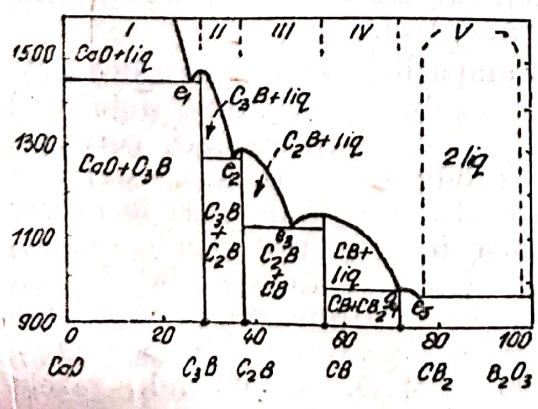


Fig. 5.49. Sistemul $CaO-B_2O_3$. Carlson [162].

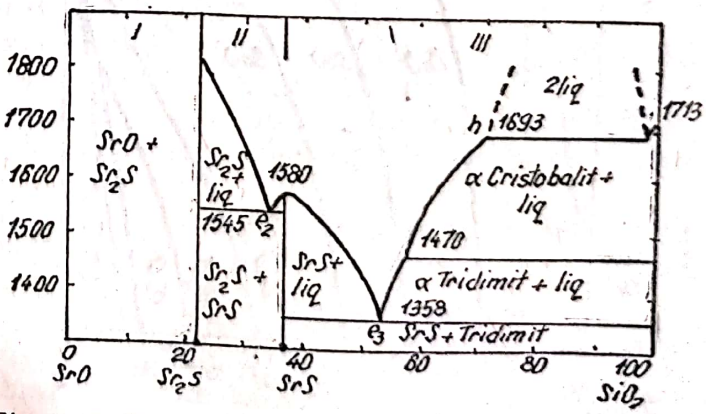


Fig. 5.50. Sistemul $SrO-SiO_2$. Escola [163]; Greig [164]; Kracek [165].

Scanned with OKEN Scanner

Silicați de bariu. În cadrul sistemului $BaO-SiO_2$ sînt cunoscuți patru compuși:

Ortosilicatul de bariu $2BaO \cdot SiO_2$, compus congruent, cu punct de topire la circa 1780°C. În comparație cu ortosilicații de Mg și Ca, refractaritatea sa este de mică importanță.

Metasilicatul de bariu $BaO \cdot SiO_2$, compus congruent, cu punct de topire la 1600°C.

Trisilicatul dibaric $2BaO \cdot 3SiO_2$, compus congruent, cu punct de topire la 1430°C.

Disilicatul de bariu $BaO \cdot 2SiO_2$, compus congruent, cu punct de topire la 1400°C. Cu trisilicatul dibaric formează o serie izomorfă continuă $Ba_2S_3-BaS_2$. Ultimii doi silicați, cu caracter acid, nu au corespondență în sistemele $MgO-SiO_2$ și $CaO-SiO_2$.

Sistemul $BaO-SiO_2$. Relațiile de echilibru termic împart sistemul în cinci subsisteme binare (fig. 5.51) [163, 164]. Subsistemele II și III au fiecare cîte un eutectic de temperaturi mult mai coborîte decît corespunzătoarele din celelalte sisteme de silicați alcalino-pămîntoși. Subsistemul IV este un sistem cu izomorfie completă și este lipsit de eutectic. Subsistemul V BaS_2-SiO_2 are un eutectic la circa 1358°C, mult mai jos decît eutecticele celorlalte sisteme de silicați alcalino-pămîntoși, ceea ce arată că față de silice, BaO este un fondant mai energic decît ceilalți oxizi alcalino-pămîntoși. În tehnică, de exemplu, la sticlele speciale (tip Jena) BaO substituie CaO, permițînd să se lucreze la temperaturi mai joase. În acest fel, se poate mări la maxim conținutul de SiO_2, realizîndu-se sticle cu coeficient de dilatare mai mic fără ca prin aceasta să se scadă rezistența hidrolitică, asigurată de oxizii alcalino-pămîntoși.

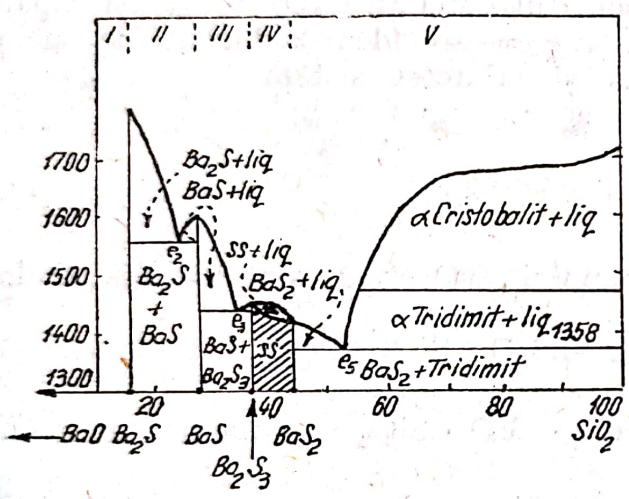


Fig. 5.51. Sistemul $BaO-SiO_2$. Escola [163]; Greig [164].

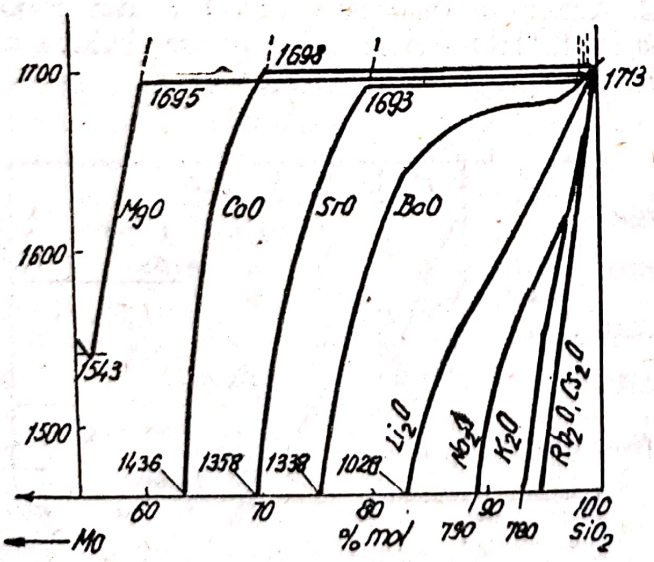


Fig. 5.52. Curbele liquidus în sistemele SiO_2 — oxizi alcalino-pămîntoși. Kracek [165].

Comparînd sistemele oxidice alcaline și alcalino-pămîntoase (fig. 5.52) [165], se constată și aici corelația între stabilitatea termică a sistemelor oxidice alcalino-pămîntoase în raport cu razele ionice, după regula semnalată la sistemele alcaline. Se observă că, efectul fondant este mai pronunțat în următoarea ordine $BaO > SrO > CaO > MgO$. Structural, razele ionice merg în ordinea crescătoare $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$. Ionii cu

rază mică (Mg^{2+}) dau structuri cu cea mai ridicată stabilitate termică; ionii cu rază mare (Ba^{2+}) dau cea mai redusă stabilitate termică. Topirea este mai ușoară la structurile la care intervin ionii cu rază ionică mare.

Se observă existența compușilor cu caracter acid pronunțat numai la silicații cu cationi cu rază ionică mare, atît la cei alcalini cît și la cei alcalino-pămîntoși; astfel, tetrasilicatul de potasiu (KS_4) și disilicatul de bariu (BaS_2) nu au corespondență la silicații cu cationi cu rază mică. Din punct de vedere structural, se explică, prin faptul că cationii cu rază mare se lasă plachetați de mai multe grupe tetraedrice $[SiO_4]^{4-}$.

5.4.6. SISTEMUL $MgO-CaO-SiO_2$

Silicații dubli de magneziu și calciu. În cadrul sistemului $MgO-CaO-SiO_2$, în afara compușilor binari studiați, mai sînt cunoscuți următorii silicați dubli de magneziu și calciu:

Ortosilicații dubli de magneziu și calciu: monticellitul și merwinitul.

Monticellitul, $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, cristalizează rombic. Se topește incongruent:

$$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 \overset{1458°C}{\rightleftharpoons} MgO + liq\ g$$

Merwinitul, $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, cristalizează monoclin; se topește incongruent:

$$3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2 \overset{1575°C}{\rightleftharpoons} 2CaO \cdot SiO_2 + liq\ g'$$

Ortosilicații de magneziu și calciu sînt constituenți ai refractarelor magneziene.

Pirosilicatul dublu de magneziu și calciu — Akermanitul $2CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$ se topește congruent la 1458°C; cristalizează tetragonal. Akermanitul se găsește în zgura metalurgică.

Metasilicații dubli de magneziu și calciu — Diopsidul $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ cristalizează monoclin, este congruent, cu punct de topire la 1391°C. Diopsidul formează cu clinoenstatitul $MgO \cdot SiO_2$ o serie izomorfă continuă $MgO \cdot SiO_2 - MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$. Cristalele mixte din această serie izomorfă constituie grupa piroxenilor calcomagnezieni. Metasilicații de magneziu și calciu sînt întîlniți ca minerale constituente ale rocilor eruptive magneziene și în zgura metalurgică acidă.

Sistemul $MgO-CaO-SiO_2$ este un sistem complex, datorită diversității compușilor ternari, dintre care mulți sînt incongruenți, precum și a relațiilor de izomorfie. Pentru a putea interpreta relațiile de echilibru termic, diagrama de echilibru (fig. 5.53) este împărțită în 15 subsisteme ternare, figurîndu-se eutecticele și peritecticele ternare.

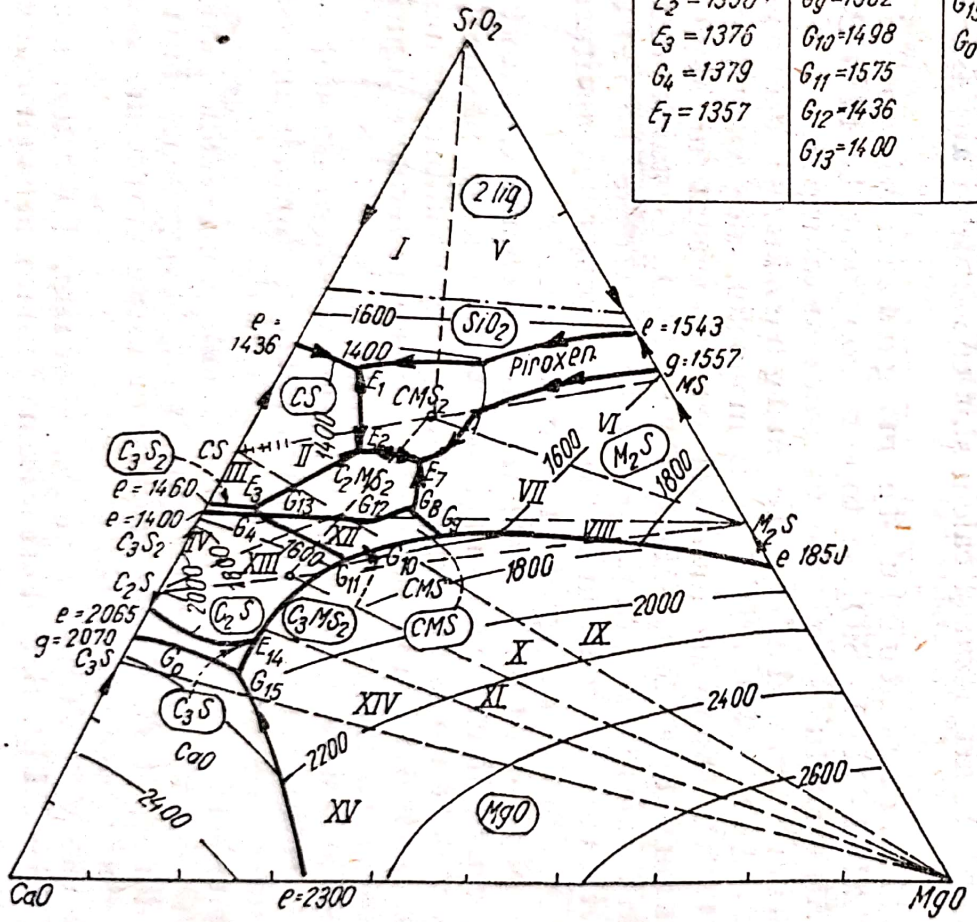
Subsistemele I și II, avînd toți componenții congruenți sînt sisteme ternare elementare, după tipul analizat în fig. 4.51; masele cuprinse în aceste triunghiuri ascultă de eutecticele e_1 și e_2.

Subsistemele III și IV, datorită prezenței compusului incongruent C_3S_2, alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent, după tipul indicat în exemplul din fig. 4.57. Masele cuprinse în aceste subsisteme ascultă de eutecticul e_2, respectiv peritecticul G_4.

Subsistemele V și VI nu au eutectice ternare, din cauza seriei izomorfe a piroxenilor ($MS-CMS_2$). Sînt două sisteme ternare cu izomorfie continuă într-

Scanned with OKEN Scanner

$E_1 = 1320$	$G_8 = 1436$	$E_{14} = 1790$
$E_2 = 1350$	$G_9 = 1502$	$G_{15} = 1850$
$E_3 = 1376$	$G_{10} = 1498$	$G_0 = 1900$
$G_4 = 1379$	$G_{11} = 1575$	
$E_7 = 1357$	$G_{12} = 1436$	
	$G_{13} = 1400$	



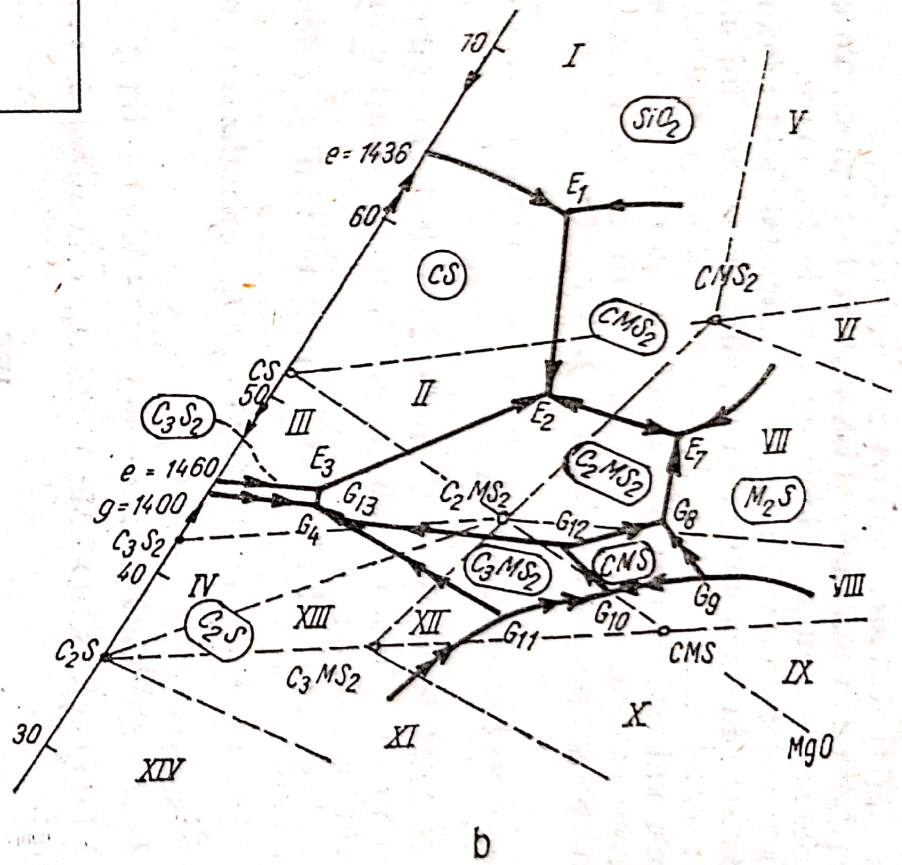


Fig. 5.53. Sistemul $MgO-CaO-SiO_2$. Osborn [166].

Scanned with OKEN Scanner

un sistem binar, ca cel exemplificat în fig. 4.76. Un detaliu al sistemului forsterit—diopsid—SiO_2 este dat în diagrama din fig. 5.54 [167].

Subsistemul VII avînd cei trei componenţi de la vîrfuri congruenţi constituie un sistem ternar elementar ca cel discutat în fig. 4.51; masele din acest triunghi ascultă de eutecticul e_7.

Subsistemele VIII, IX, X, XI, XII şi XIII alcătuiesc un sistem ternar complex cu un compus binar congruent (C_2MS_2) şi doi compuşi ternari incongruenţi (CMS şi C_3MS_2), după tipul exemplificat în fig. 4.66. Datorită prezenţei compuşilor ternari incongruenţi, fenomenele de resorbţie sînt multiple, ceea ce face ca să nu apară eutectice; fiecărui subsistem îi corespunde cîte un peritectic notat G_8, G_9, G_{10}, G_{11}, G_{12}, şi G_{13} care nu sînt cuprinse în interiorul triunghiului respectiv, ci sînt deplasate în unul din triunghiurile vecine. Ţinînd seama de regulile de solidificare expuse în partea generală, aceste fenomene pot fi urmărite în cazul sistemului de faţă.

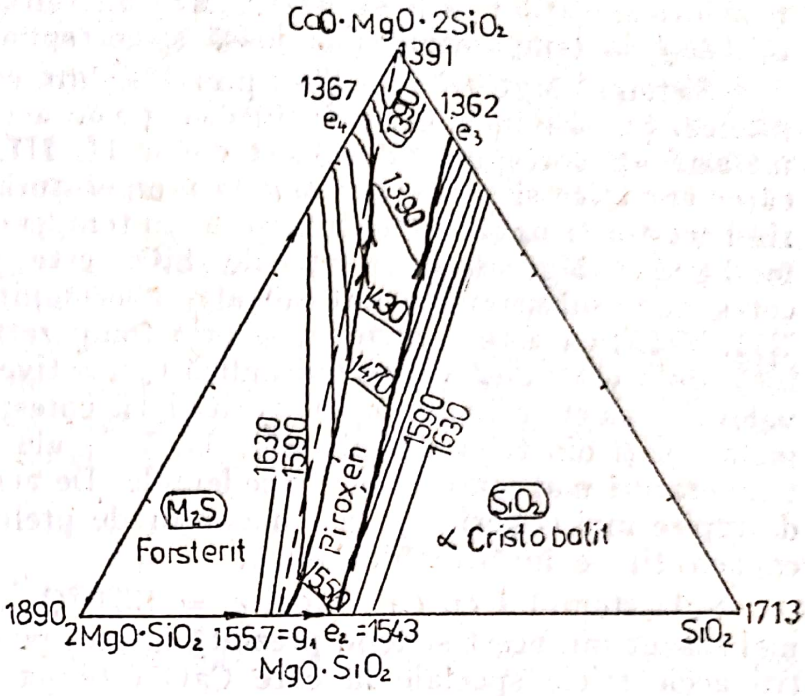


Fig. 5.54. Sistemul forsterit-diopsid-SiO_2. Bowen [167].

Subsistemele XIV şi XV alcătuiesc un sistem ternar cu un compus binar (C_3S) incongruent după tipul discutat la cazul din fig. 4.61; aici apare un compartiment îngust $G_{15}e_{14}$ în care silicatul tricalcic cristalizează primar din topituri ternare de anumită compoziţie. Paragenezelor XIV şi XV le corespund eutecticul e_{14}, respectiv peritecticul G_{15}.

Sistemul MgO—CaO—SiO_2 prezintă interes pentru chimia refractarelor magnezitice. Acestea sînt prin definiţie mase cu conţinut de periclaz (MgO liber). Subsistemele IX, X, XI, şi XIV sînt cele în care apare MgO liber; ele pot fi luate în consideraţie pentru refractarele magnezitice. Subsistemul XV, deşi prezintă mase cu MgO liber şi punct de topire foarte ridicat, trebuie totuşi evitat întrucît unul din constituenţii subsistemului este CaO liber care aduce inconstanţa de volum şi nestabilitate, datorită hidratării cu mărire de volum a calcei. Refractarele magnezitice se plasează în subsistemele IX, X şi XI; peritecticele G_9, G_{10} şi G_{11} sînt punctele legate de formarea fazei lichide în procesul de ardere a refractarelor magnezitice situate în aceste subsisteme. Totuşi masele din subsistemul XI sînt evitate, întrucît ele au componentul C_2S; acesta, prin transformarea polimorfă în γ—C_2S, face ca produsele să pulverizeze şi să nu aibă stabilitate. Refractarele dolomitice se plasează în subsistemul XIV, în care caz SiO_2 apare, în anumite condiţii, combinat sub formă de C_3S, în aşa fel că stabilitatea materialului este asigurată.

Compoziţiile mai bogate în MgO, situate către vîrful MgO al triunghiurilor, au refractaritate mai ridicată, comportă o ardere la temperaturi mai mari şi corespund refractarelor magnezitice. Masele a căror compoziţie se apropie de la-

Scanned with OKEN Scanner

tura ortosilicaților M_2S—CMS—C_3MS_2 au refractaritate mai scăzută, comportă o ardere la temperatură mai joasă și corespund refractarelor forsteritice.

Sistemul MgO—CaO—SiO_2 prezintă interes și pentru chimia zgurei metalurgice. Subsistemele care vin în discuție în acest caz sînt cele cu ortosilicați—metasilicați corespunzînd subsistemelor II, III, IV, VII, VIII, XII, XIII, ale căror eutectice și peritectice sînt la temperatură scăzută. Compozițiile corespunzînd acestor triunghiuri de subsistem au temperatura de topire coborîtă: acțiunea fondantă a MgO și CaO față de SiO_2 este pronunțată. Zgura bazică corespunde subsistemelor ortosilicați—akermanit din triunghiurile IV, XIII, XII, VIII; ea este caracterizată prin temperaturi de topire mai ridicate, avînd însă proprietăți de întărire hidraulică mai active, ceea ce prezintă interes pentru valorificarea ei ca liant. Zgura acidă corespunde subsistemelor akermanit—metasilicați din triunghiurile III, II, VII, ale căror eutectice e_3, e_2, e_7 sînt la temperaturi mai joase decît precedentele. De aceea, zgura acidă are temperaturi de topire mai coborîte și este mai ușor de prelucrat, dar inferioară sub raportul capacității de întărire hidraulică.

Subsistemul I cu eutecticul e_1 = 1320 °C, al cărui punct de topire este cel mai scăzut din acest sistem, prezintă interes pentru chimia sticlei și anume pentru acele sticle speciale la care CaO este parțial înlocuit cu MgO.

5.5. *SISTEMELE OXIDICE CU METALE GRELE*

5.5.1. SISTEMUL FeO—SiO_2]

Silicații feroși. În cadrul acestui sistem sînt cunoscuți doi compuși:

Ortosilicatul feros — Faialitul — $2FeO \cdot SiO_2$, se topește congruent la 1205 °C.

Compusul este înrudit cu forsteritul, cu care dă soluții solide în seria izomorfă completă $2MgO \cdot SiO_2$— $2FeO \cdot SiO_2$ (fig. 5.46); olivinele sînt cristale mixte din această serie izomorfă.

Metasilicatul feros — $FeO \cdot SiO_2$, este incongruent în stare solidă descompunîndu-se la 960 °C în $2FeO \cdot SiO_2 + SiO_2$.

Sistemul FeO—SiO_2. Relațiile de echilibru termic împart sistemul în două subsisteme binare, fiecare cu cîte un eutectic binar (fig. 5.55) [168]. Eutecticele sînt de temperatură joasă, circa 1180 °C de unde se deduce rolul fondant al FeO față de silice.

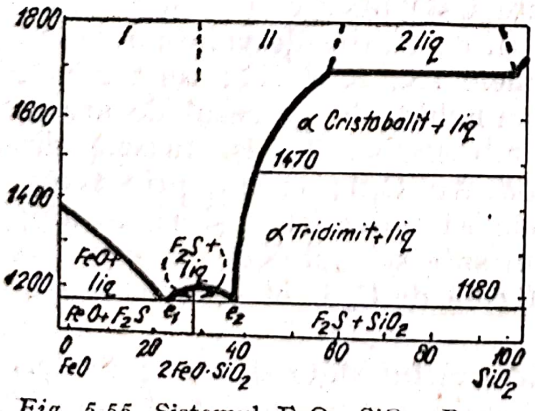


Fig. 5.55. Sistemul FeO—SiO_2. Bowen, Schairer [168].

Fondanții feroși contează în tehnologia sistemelor oxidice ca fondanți mai energici decît cei alcalino-pămîntoși, dar mai puțin eficace decît cei alcalini.

Masele oxidice cu fondanți feroși trebuie arse în atmosferă reducătoare pentru a se obține efectul fondant maxim. Dacă oxizii feroși trec în oxizi ferici, echilibrele se deplasează în sistemul Fe_2O_3—SiO_2, în cadrul căruia eutecticele sînt cu cel puțin 150 °C mai

ridicate decît la sistemul silicaţilor feroşi. În practica ceramică se ştie că, arzînd masele cu flacără reducătoare se obţine un efect fondant mai energic; astfel, dintr-o argilă refractară cu conţinut slab de Fe_2O_3, al cărei pnnct de topire este cuprins între 1600 şi 1700°C, se pot obţine produse vitrifiate, chiar la temperatura de 1300°C, cu condiţia de a se arde cu flacără reducătoare.

Ceea ce caracterizează fondanţii feroşi este fluiditatea mare a topiturilor; aceasta are avantajul că, topitura eutectică intră uşor în porii masei; intrînd însă brusc în topire are dezavantajul de a înmuia şi deforma masa.

Spre deosebire de fondanţii alcalini şi alcalino-pămîntoşi, fondanţii feroşi dau topituri de culoare închisă; de aceea nu pot fi utilizaţi în ceramica fină şi sticlă, unde este cerută culoarea albă sau transparentă. Compuşii ferici imprimă nuanţe galbene-roşietice, iar cei feroşi nuanţe negre-albăstrui.

5.5.1.1. *SISTEMUL* $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$

Întrucît, la silicaţi, la temperatura de topire, oxidul feros trece în oxid feric şi fer metalic:

$$3FeO \rightleftharpoons Fe_2O_3 + Fe$$

Pentru a înţelege relaţiile de echilibrare se redă diagrama acestui pseudosistem (fig. 5.56) [169]. Pseudosistemul se împarte în trei subsisteme ternare I, II şi III; compuşii de parageneză fiind congruenţi, subsistemele sînt sisteme

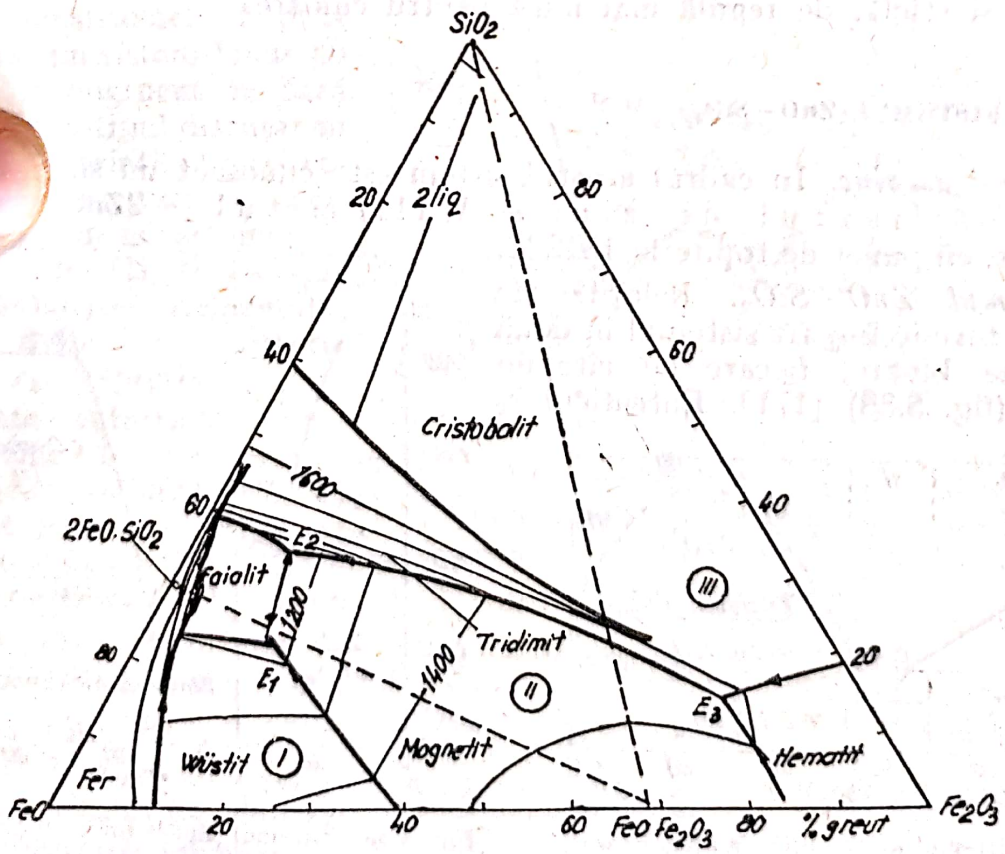


Fig. 5.56. Sistemul $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$. Muan [169].

ternare elementare de tipul arătat în fig. 4.50, avînd fiecare cîte un eutectic propriu e_1, e_2 respectiv e_3. În acest caz, intervine o complicație, întrucît în anumite condiții de compoziție a maselor apare și fer metalic.

5.5.2. SISTEMUL $MnO-SiO_2$

Silicații de mangan. În cadrul acestui sistem sînt cunoscuți doi compuși: Ortosilicatul manganos—Tefroitul — $2MnO \cdot SiO_2$ este un compus incongruent:

$$2MnO \cdot SiO_2 \overset{1323°C}{\rightleftharpoons} MnO + liq\ g_1$$

Metasilicatul manganos — Rodonitul — $MnO \cdot SiO_2$, de asemenea, se topește incongruent:

$$MnO \cdot SiO_2 \overset{1215°C}{\rightleftharpoons} SiO_2 + liq\ g_3$$

Sistemul $MnO-SiO_2$. Diagrama de echilibru termic (fig. 5.57) [170] împarte sistemul în trei subsisteme ternare dintre care subsistemele I și III ascultă de peritecticele g_1, respectiv g_3, iar subsistemul II de eutecticul e_2. Eutecticul are punctul de topire sub 1200°C.

Acțiunea fondantă a MnO față de SiO_2 este de același ordin ca și cea a FeO. Deosebirea constă în faptul că MnO se reduce mai greu decît FeO, așa că rămîne în zgura metalurgică în timp ce fierul trece în fontă. De aceea, în chimia zgurei metalurgice MnO contează ca un fondant important, care mărește substanțial efectul oxizilor alcalino-pămîntoși, ținînd seama că la zgură fondanții alcalini nu vin în discuție. Fondanții manganoși au importanță mai mică în ceramică și sticlă, de regulă mai mult pentru culoare.

5.5.3. SISTEMUL $ZnO-SiO_2$

Silicați de zinc. În cadrul acestui sistem este cunoscut un singur compus: Ortosilicatul de zinc — Willemitul — $2ZnO \cdot SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 1512°C.

Sistemul $ZnO-SiO_2$. Relațiile de echilibru termic împart sistemul în două subsisteme binare, fiecare cu cîte un eutectic (fig. 5.58) [171]. Eutecticul e_2

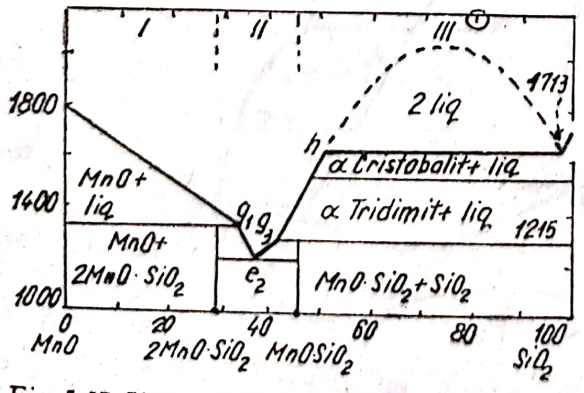


Fig. 5.57. Sistemul $MnO-SiO_2$. White, Howat, Hay [170].

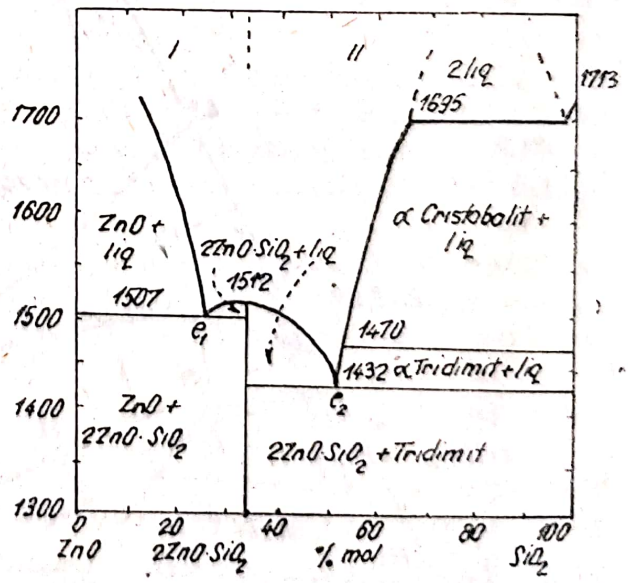


Fig. 5.58. Sistemul $ZnO-SiO_2$. Bunting [171].

are punctul de topire la 1432 °C, care este cea mai coborîtă temperatură de topire a sistemului, de unde rezultă că ZnO este un fondant puţin eficace faţă de SiO_2. De aceea, utilizarea ZnO ca fondant în ceramică şi sticlă este puţin răspîndită.

5.5.4. SISTEMUL $PbO-SiO_2$

Silicaţii de plumb. În sistemul $PbO-SiO_2$ sînt cunoscuţi trei silicaţi de plumb:

Silicatul tetraplumbic — $4PbO \cdot SiO_2$ este un compus incongruent. Existenţa acestui compus este controversată, unii autori i-au atribuit formula $3PbO \cdot SiO_2$. Compusul prezintă trei stări polimorfe:

$$\gamma - 4PbO \cdot SiO_2 \overset{120-155^\circ}{\rightleftharpoons} \beta - 4PbO \cdot SiO_2 \overset{720^\circ}{\rightleftharpoons} \alpha - 4PbO \cdot SiO_2 \overset{725^\circ}{\rightleftharpoons} liq$$

Ortosilicatul de plumb $2PbO \cdot SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 746 °C; după unii cercetători prezintă două forme polimorfe:

$$\beta - 2PbO \cdot SiO_2 \overset{620^\circ}{\rightleftharpoons} \alpha - 2PbO \cdot SiO_2.$$

Metasilicatul de plumb $PbO \cdot SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 766 °C.

Sistemul $PbO-SiO_2$. Diagrama de echilibru termic a sistemului (fig. 5.59) [172] se împarte în patru subsisteme binare: subsistemele I şi II alcătuiesc un sistem binar cu compus incongruent în fază lichidă, după tipul discutat în fig. 4.19; prezintă un peritectic g_1 şi un eutectic e_2, ambele situate în subsistemul II. Subsistemele III şi IV sînt sisteme binare elementare, fiecare avînd un eutectic propriu e_3, respectiv e_4.

Toate eutecticele sistemului sînt la temperaturi foarte joase, în jurul a 700 °C, de unde se deduce acţiunea foarte fondantă a PbO în topiturile oxidice. Fondanţii de plumb îşi găsesc utilizarea la sticle şi smalţuri; sticlele silico-plumbice sînt uşor fuzibile incolore, transparente, iar, datorită indicelui de refracţie ridicat, prezintă un luciu ca-

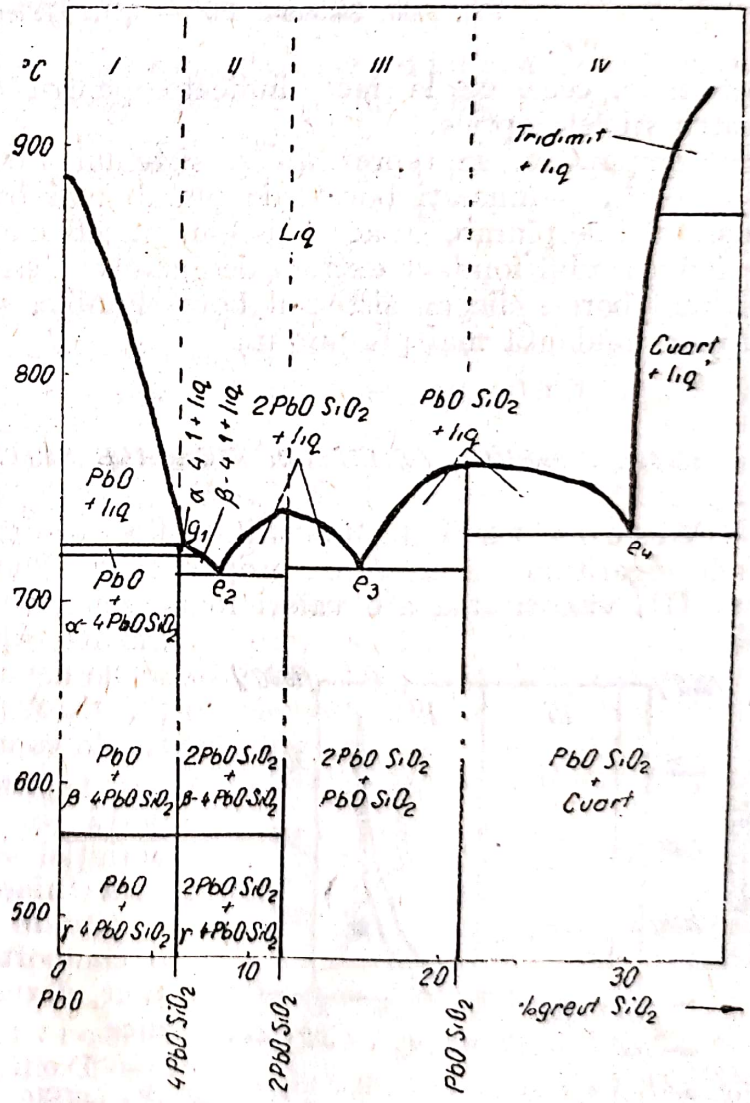


Fig. 5.59. Sistemul $PbO-SiO_2$. Geller, Creamer, Bunting [172].

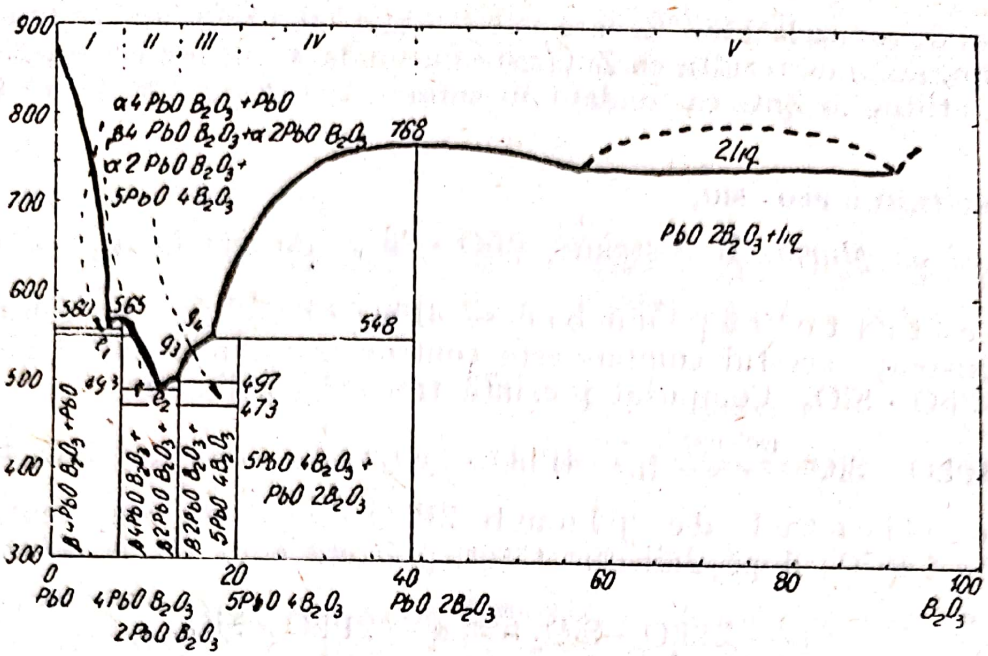


Fig. 5.60. Sistemul $PbO—B_2O_3$. Geller, Bunting [173].

racteristic, ceea ce le face indicate pentru ceramica și sticla decorativă și pentru sticlele optice.

Comparativ, se reprezintă și sistemul $PbO—B_2O_3$ (fig. 5.60), [172, 173] în care sînt semnalați borați de plumb mai bazici, care nu au corespondență cu silicații de plumb. În acest sistem, eutecticele coboară pînă la 490°C, de unde se deduce rolul fondant extrem de energic al sistemului boro-plumb. Comparînd sistemul boro-sodic cu sistemul boro-plumbic, se vede că acesta din urmă are acțiune fondantă mai pronunțată.

5.5.4.1. *PROPRIETĂȚILE TEHNICE ALE SISTEMULUI* $PbO—SiO_2$

Viscozitatea topiturilor din subsistemul IV la 840°C și 1000°C, scade logaritmic cu creșterea proporției de PbO (fig. 5.61) [174]. În subsistemul III, viscozitatea are valori foarte mici, ceea ce face ca aceste sticle să fie „foarte scurte" și să aibă tendință mare de devitrifiere; la aceste topituri variația viscozității este puțin sensibilă în funcție de compoziție.

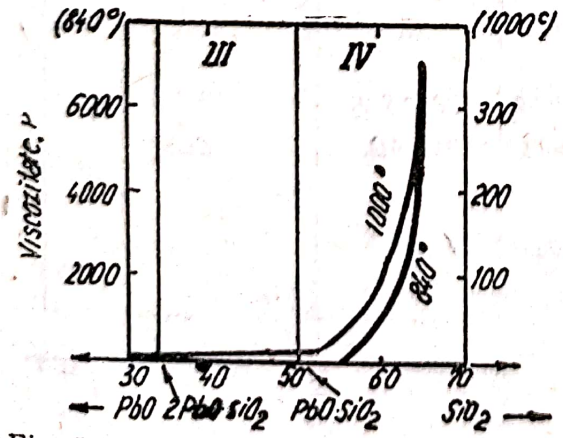


Fig. 5.61. Vîscozitatea topiturilor în sistemul $PbO—SiO_2$. Evstropiev, Konovalov [174].

Topiturile din subsistemul IV se comportă ca topituri de silicați, ecuația variației viscozității funcție de temperatură fiind $\lg \eta = \alpha + B/T^2$; topiturile bogate în PbO, din subsistemul III, au o comportare complet diferită de a silicaților, dar analoagă cu a sărurilor anorganice.

Densitatea sticlelor în sistemul $PbO—SiO_2$ (fig. 5.62, a) [174] variază cu compoziția sticlelor în limite foarte

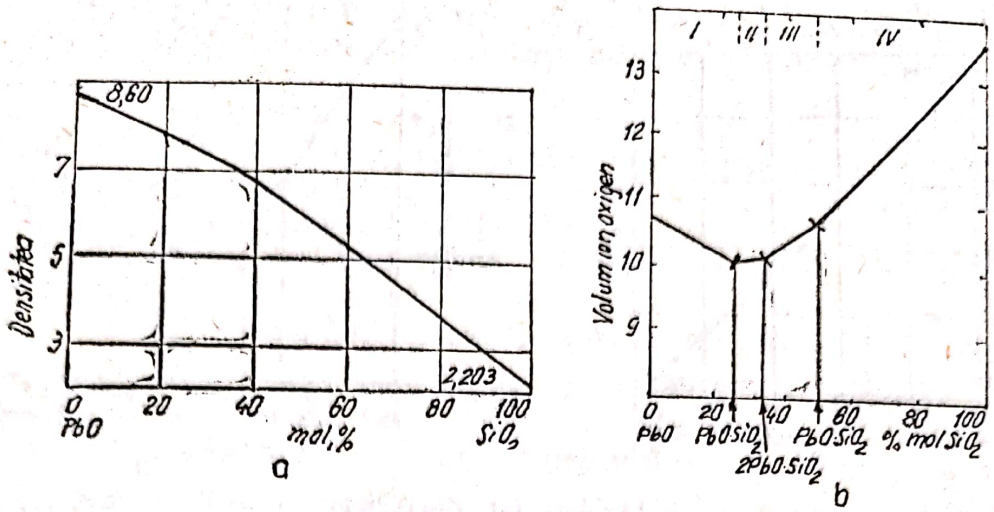


Fig. 5.62. Variația densității (a) și a volumului mediu a ionului de oxigen (b) în sistemul $PbO—SiO_2$. Evstropiev, Toropov [174].

largi, de la 2,203, pentru sticla de cuarț, la 8,66 pentru PbO vitros. Variația este continuă și nu permite să se tragă nici un fel de concluzii legate de structura sticlelor.

Mai interesantă este variația volumului mediu al ionului de oxigen la sticlele din sistemul $PbO—SiO_2$ (fig. 5.62, b). Se vede că, volumul ionului de oxigen prezintă o variație continuă în subsistemul IV, scăzînd liniar cu creșterea conținutului în PbO. La trecerea în subsistemul III, curba prezintă o inflexiune, pentru ca în subsistemul respectiv să continue scăderea liniară. La trecerea în subsistemul II, curba prezintă o nouă inflexiune, ajungînd la o valoare minimă. În subsistemul I, variația volumului ionului de oxigen crește continuu, proporțional cu conținutul în PbO. Curba variației volumului ionului de oxigen în cadrul sistemului $PbO—SiO_2$ se prezintă ca o linie frîntă formată din patru segmente de dreaptă; discontinuitățile avînd loc la trecerea dintr-un subsistem în altul.

Cunoscînd legătura strînsă între volumul ionului de oxigen și structura sticlelor, s-a stabilit în felul acesta corelația între echilibrele termice și structura silicaților vitroși din acest sistem, putîndu-se face un paralelism cu structurile de parageneză a maselor de silicați cristalizați.

Proprietățile optice. Indicele de refracție n_D în sistemul $PbO—SiO_2$ (fig. 5.63, a) [174] variază în limite largi, de la 1,4588, la sticla de silice, la 2,500 la PbO vitros. Comparînd valorile absolute ale indicilor de refracție în sistemul $Na_2O—SiO_2$ (fig. 5.33) cu ai celor din sistemul $PbO—SiO_2$ se constată valori cu mult mai mari la sticlele silico-plumbice. Această proprietate este remarcabilă și face ca sticlele de plumb să-și găsească utilizare ca sticle optice.

Mai interesant se prezintă variația refracției medii a ionului de oxigen în cadrul acestui sistem (fig. 5.63, b). Variația refracției ionului de oxigen prezintă discontinuitate la trecerea dintr-un subsistem într-altul. Punînd în legătură refracția optică cu structura sticlelor din acest sistem, rezultă că structurile sînt calitativ diferite în fiecare subsistem de parageneză.

Proprietățile electrice. Conductivitatea topiturilor din sistemul $PbO—SiO_2$ la temperaturi de 800—1000°C (fig. 5.64) [174] față de topiturile corespunzătoare din sistemul $Na_2O—SiO_2$ (fig. 5.36) este de circa 50 ori

Scanned with OKEN Scanner

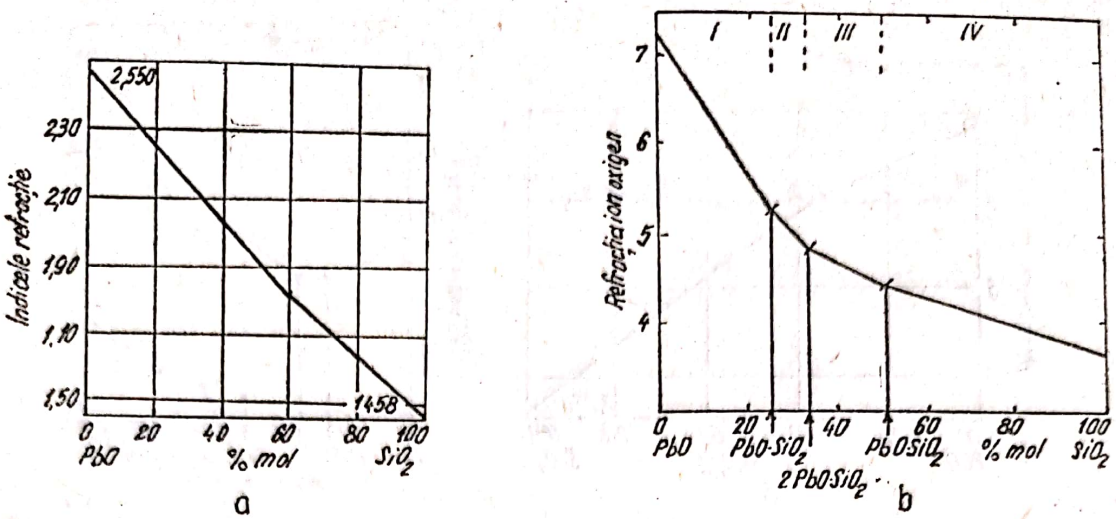


Fig. 5.63. Proprietățile optice în sistemul $PbO-SiO_2$. Evstropiev, Toropov [174]. a — variația indicelui de refracție; b — variația refracției medii a ionului de oxigen.

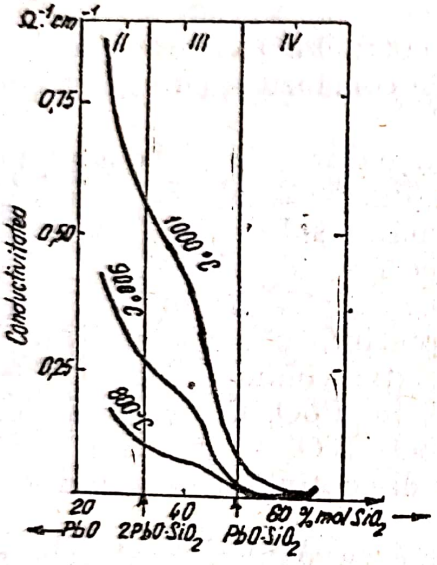


Fig. 5.64. Variația conductivității electrice în sistemul $PbO-SiO_2$. Evstropiev, Toropov [174].

mai mică. Conductivitatea se mărește cu creșterea conținutului de PbO; viscozitatea topiturilor din sistemul $PbO-SiO_2$ fiind mai mică față de a celor din sistemul Na_2O-SiO_2; se pare că nu există un paralelism între fenomenul viscozității și cel al conductivității; conductivitatea este determinată de natura și poziția cationilor în structura topiturii, pe cînd viscozitatea este determinată de situația structurală a grupelor $[SiO_4]^{4-}$. Urmărind variația conductivității cu compoziția topiturilor, în cadrul acestui sistem, se observă curbe cu inflexiuni la trecerea dintr-un subsistem într-altul, de unde se deduce rolul determinant al paragenezelor de echilibru termic asupra structurii topiturilor acestui sistem, chiar la temperaturi pînă la 1000°C.

Cazul topiturilor din acest sistem este interesant: față de viscozitatea lor mică, ar fi fost de așteptat ca aceste topituri să nu prezinte structuri cvasiordonate, caracteristice silicaților vitroși: totuși, structura legată de relațiile de parageneză se manifestă destul de accentuat și în acest caz.

Măsurile conductivității la sticlele din sistemul $PbO-SiO_2$, la temperatura ordinară, confirmă aceleași variații, cu discontinuități la trecerea dintr-un subsistem într-altul.

5.6. *SISTEMELE OXIDICE DUBLE ALCALINE, ALCALINO-PĂMÎNTOASE ȘI CU METALE GRELE*

5.6.1. SISTEMUL $Na_2O-CaO-SiO_2$

Silicații dubli de calciu și sodiu. În zona acidă a sistemului $Na_2O-CaO-SiO_2$, studiată pînă în prezent, sînt cunoscuți următorii silicați dubli de calciu și sodiu:

Ortosilicatul dublu de calciu și sodiu — $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$, cristalizează cubic.

Pirosilicatul dublu de calciu și sodiu — $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 2SiO_2$ — este un compus cu topire congruentă la 1450°C; cristalizează monoclin.

Pentasilicatul dublu de calciu și sodiu — $4Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5SiO_2$ — este un compus incongruent la 1125°C.

Metasilicații dubli de calciu și sodiu — $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ și $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$:

$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 1284°C; cristalizează pseudocubic;

$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ este incongruent, disociindu-se la 1141°C: $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2 \overset{1141°C}{\rightleftharpoons} Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2 + \text{liq } g_3$; cristalizează în octaedri.

Silicatul acid de calciu și sodiu — Devitritul —, $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$, este incongruent disociindu-se la 1060°C în wollastonit și o topitură: $Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2 \overset{1060°C}{\rightleftharpoons} \beta - CaO \cdot SiO_2 + \text{liq } U$; cristalizează în prisme rombice. Devitritul este forma silicatului acid care se întîlnește ca rezultat al devitrifierii sticlelor calco-sodice, alături de wollastonit și cristobalit.

Sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$. Relațiile de echilibru termic ale sistemului pe porțiunea studiată împart sistemul în 13 subsisteme ternare (fig. 5.65) [175, 176].

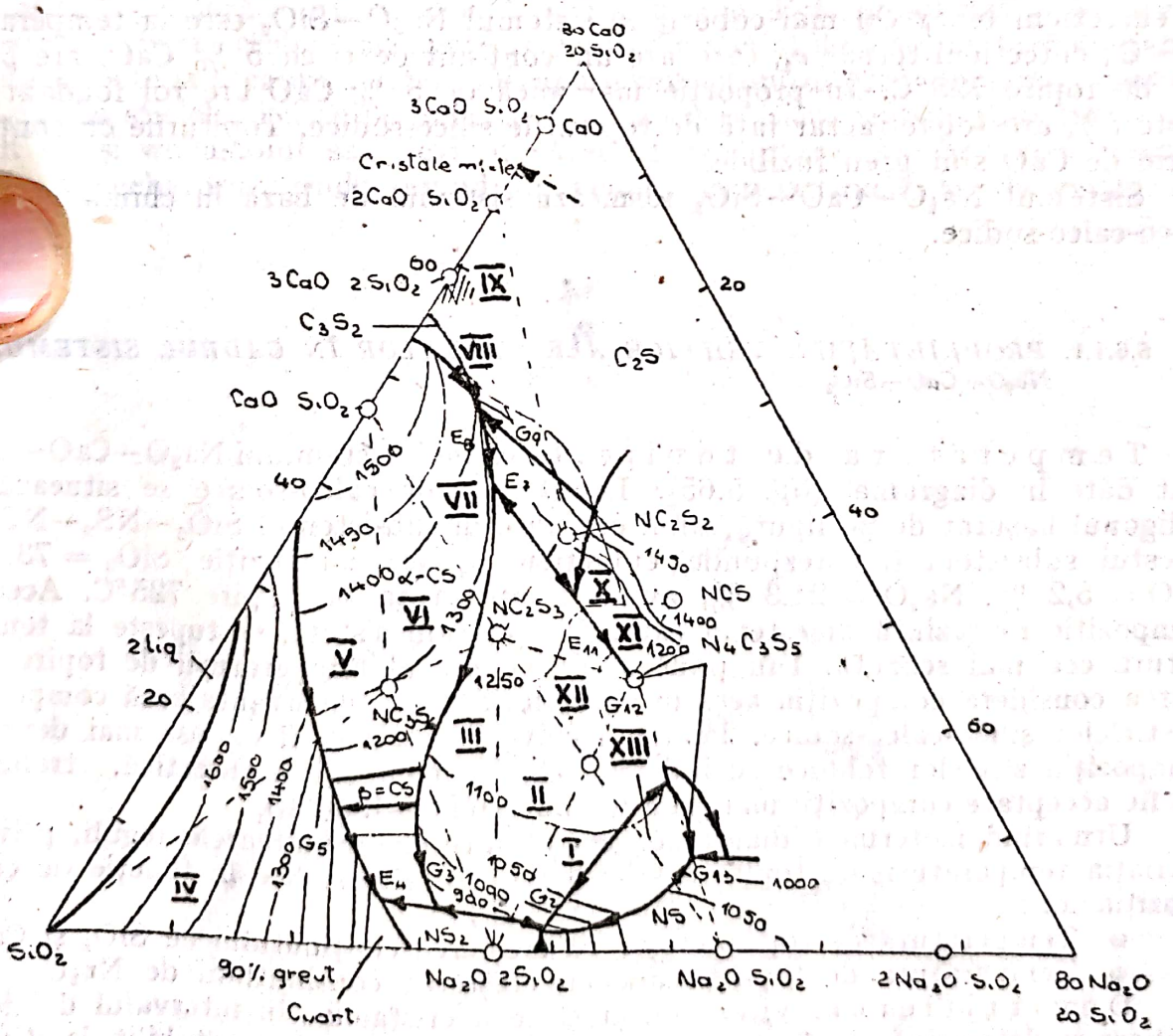


Fig. 5.65. Sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$. Morey, Bower [175].

Subsistemele I şi II alcătuiesc un sistem ternar cu un compus binar incongruent (N_2CS_3), după tipul analizat în fig. 4.55. Masele din subsistemul I ascultă de eutecticul e_1, cele din II ascultă de peritecticul G_2.

Subsistemele III şi IV alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent de tipul din fig. 4.59. Peritecticul G_3 şi eutecticul e_4 corespund triunghiurilor III, respectiv IV. Eutecticul ternar e_4 a cărei temperatură de topire este 725°C, este eutecticul cel mai coborît al sistemului.

Subsistemele IV, V şi VI vor fi interpretate, ca alcătuind împreună un sistem ternar cu compus ternar incongruent (NC_3S_6), după tipul discutat la cazul din fig. 4.63. Peritecticele G_5 şi G_6 şi eutecticul e_4 sînt cele aferente triunghiurilor V, VI, respectiv IV.

Subsistemul VII este un sistem ternar elementar cu eutectic propriu e_7, întrucît toţi compuşi de parageneză sînt congruenţi.

Subsistemele VIII şi IX alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent C_3S_2, după tipul arătat în fig. 4.55. Prezintă un eutectic ternar e_8 şi un peritectic G_9, ambele situate în subsistemul VIII.

Subsistemul X este un sistem ternar elementar cu eutectic poropriu e_{10}.

Subsistemele XI, XII şi XIII alcătuiesc un sistem ternar cu compus ternar incongruent ($N_4C_3S_5$), după tipul discutat în fig. 4.63. Îi corespund peritecticele G_{11}, G_{12} şi G_{13} situate în subsisteme vecine.

Din diagramă reiese rolul CaO în topiturile silico-calcosodice; s-a văzut că eutecticul binar cel mai coborît în sistemul $Na_2O—SiO_2$ este la temperatura 789°C; eutecticul ternar e_4, care are un conţinut de circa 5 % CaO, are punctul de topire 725°C. În proporţie mai mică de 5 % CaO are rol fondant, iar peste 5% are rol refractar faţă de topiturile silico-sodice. Topiturile cu conţinut mare de CaO sînt greu fuzibile.

Sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$ formează sistemul de bază în chimia sticlelor silico-calco-sodice.

5.6.1.1. *PROPRIETĂŢILE TEHNICE ALE STICLELOR ÎN CADRUL SISTEMULUI $Na_2O—CaO—SiO_2$*

T e m p e r a t u r a d e t o p i r e. Izotermele sistemului $Na_2O—CaO—SiO_2$ sînt date în diagrama (fig. 5.65). Locul sticlelor calco-sodice se situează în poligonul haşurat de pe figură, fiind cuprinse în subsistemul $SiO_2—NS_2—NC_3S_6$. Acestui subsistem îi corespunde eutecticul e_4 de compoziţie $SiO_2 = 73{,}5\%$, $CaO = 5{,}2$ %, $Na_2O = 21{,}3$ %, avînd temperatura de topire 725°C. Această compoziţie reprezintă amestecul care, din întregul sistem, se topeşte la temperatura cea mai scăzută. Din punctul de vedere al temperaturii de topire s-ar putea considera compoziţia acestui eutectic, ca cea mai avantajoasă compoziţie a sticlelor silico-calco-sodice. Pentru motivele care vor fi expuse mai departe, compoziţia sticlelor tehnice se îndepărtează de compoziţia eutectică, trebuind să fie acceptate compoziţii mai greu fuzibile (1000—1300°C).

Urmărind izotermele diagramei se pot formula următoarele reguli, privind variaţia temperaturii de topire a sticlelor silico-calco-sodice în funcţie de compoziţia lor:

- Temperatura de topire creşte cu creşterea conţinutului de SiO_2 şi CaO;
- Temperatura de topire scade cu creşterea conţinutului de Na_2O.

D e v i t r i f i e r e a. Viteza de creştere a cristalelor în intervalul de devitrifiere se determină după metoda arătată. Pe această cale s-a stabilit, la sticlele

Scanned with OKEN Scanner

din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$, diagrama izocronelor, adică a curbelor de egală durată (exprimată în secunde) pentru a se forma cristale de anumită mărime 10 μm (fig. 5.66) [177]. Sticlele cu aceeaşi viteză de creştere a cristalelor se înscriu pe aceeaşi curbă.

Se observă că, izocronele alcătuiesc un relief care are un maxim în eutecticul ternar e_4. Sticlele care devitrifică cel mai greu (timp lung necesar creşterii cristalelor) corespund eutecticului e_4. În tehnică, sticlele cele mai avantajoase pentru prelucrare sînt cele care devitrifică greu. Sub aspectul proprietăţii de devitrifiere, compoziţia cea mai indicată a sticlelor silico-calco-sodice este cea corespunzătoare eutecticului ternar e_4.

Este interesant de relevat corelaţia între echilibrele termice şi fenomenul de devitrifiere. Un aspect deosebit îl prezintă faptul că, relieful curbelor izocrone prezintă o „coamă" ab care se suprapune pe curba limită ce delimitează compartimentele de cristalizare primară între cristobalit (SiO_2) şi wollastonit (CS), respectiv devitrit (NC_3S_6); linia de coamă ab deviază cu un mic unghi faţă de curba limită. Această linie de maxim se suprapune pe coordonata 74 % SiO_2, respectiv 26 % ($CaO + Na_2O$), ceea ce confirmă regula cunoscută în practică, anume că sticlele cu conţinut 74 % SiO_2 şi 26 % ($CaO + Na_2O$) devitrifică cel mai greu.

Curbele izocrone prezintă o inflexiune la trecerea din compartimentul de cristalizare primară a cristobalitului în cele vecine. Este important că, la sticlele situate la stînga acestei linii apare la devitrifiere cristobalitul, ca fază cristalină; la cele situate la dreapta acestei linii, apare wollastonitul (CS), respectiv devitritul NC_3S_6. La sticlele situate pe linia ab apar la devitrifiere ambele faze, atît cristobalit cît şi wollastonit sau devitrit. Această constatare este în concordanţă cu legile de echilibru termic, avînd în vedere compartimentele de cristalizare

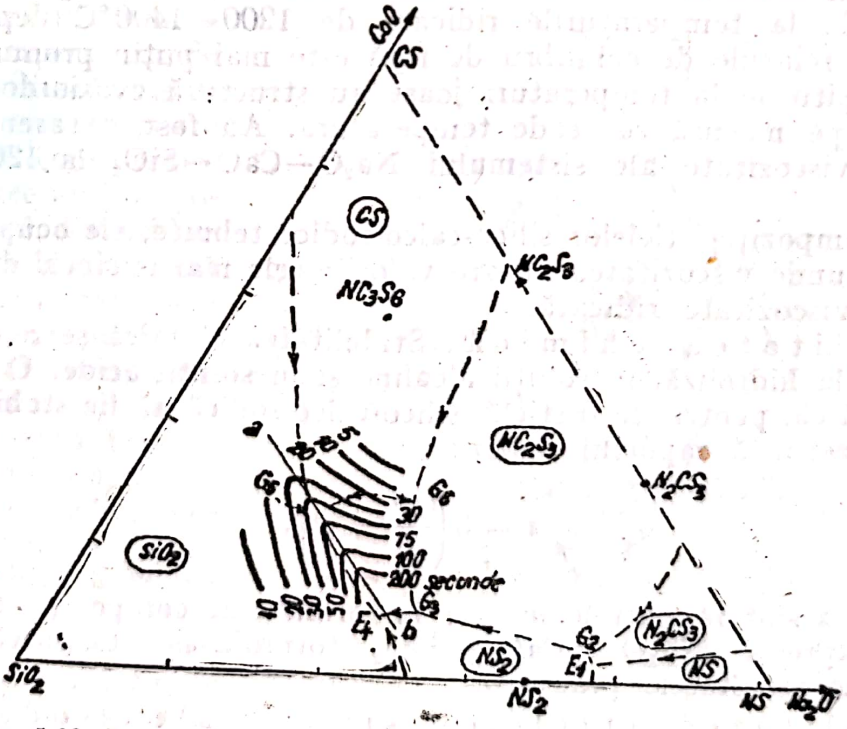


Fig. 5.66. Izocronele (în secunde) la devitrifierea sticlelor tehnice în sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$ pentru creşterea cristalelor de 10μ. Dietzel [177].

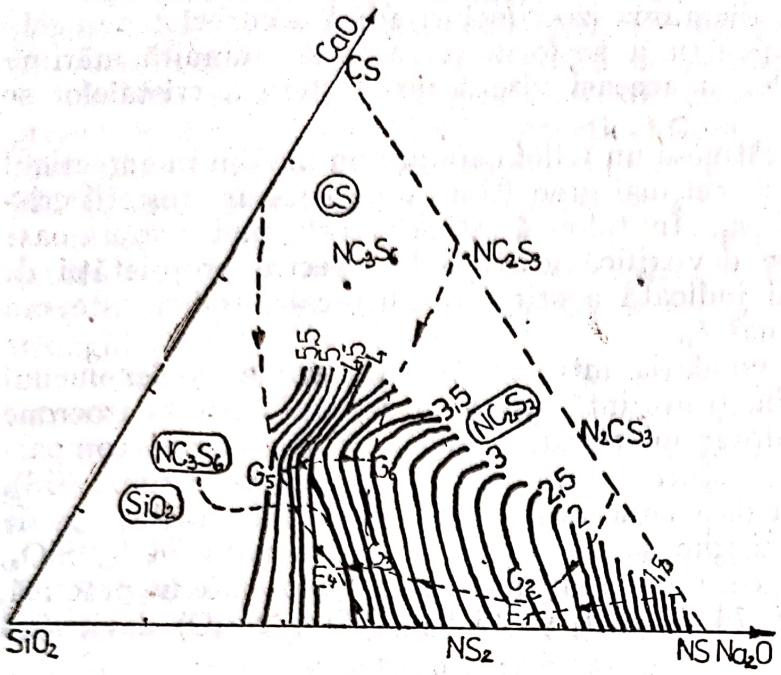


Fig. 5.67. Izocomele (lg η) la topituri în sistemul Na_2O—CaO—SiO_2 (t=1100°C). Washburn, Shelton, Libman [178].

primară arătate de diagrama de echilibru termic; este o confirmare în plus a corelației dintre devitrifiere și legile de echilibru termic.

Viscozitatea. Variația viscozității topiturilor la 1100°C în cadrul sistemului Na_2O—CaO—SiO_2, este dată de diagrama izocomelor exprimate în lg η (fig. 5.67) [178]. Viscozitatea crește foarte pronunțat cu ridicarea conținutului de SiO_2 și scade simțitor cu creșterea conținutului de Na_2O. Se observă că, CaO are efect intermediar și se manifestă diferit, după compoziția sticlei. Urmărind alura curbelor izocome se observă unele inflexiuni. Curbele prezintă un paralelism în fiecare din compartimentele de cristalizare primară (cristobalit, wollastonit, devitrit); în linii generale, inflexiunea se remarcă la trecerea dintr-un compartiment de cristalizare primară în altul, deși identitatea între curbele limită care delimitează compartimentele și inflexiunile izocomelor nu este riguroasă, aceasta probabil și din cauza condițiilor în care se fac determinările viscozității.

Discontinuitatea izocomelor este mai accentuată la temperaturile joase de 1000—1100°C; la temperaturile ridicate de 1200—1400°C dependența între viscozitate și relațiile de echilibru de fază este mai puțin pronunțată. Aceasta arată că, topiturile la temperaturi joase au structură cvasiordonată care se accentuează pe măsură ce scade temperatura. Au fost de asemenea studiate curbele de viscozitate ale sistemului Na_2O—CaO—SiO_2 la 1200°C, 1300° și 1400°C.

După compoziția sticlelor silico-calco-sodice tehnice, ele ocupă în diagramă un domeniu unde viscozitatea nu are valorile cele mai mici ci, din contră, sînt topituri cu viscozitate ridicată.

Stabilitatea chimică. Stabilitatea chimică se referă la solubilitatea sticlei la hidroliză, în soluții alcaline și în soluții acide. O relație aproximativă arată că, pentru ca o sticlă silico-calco-sodică să fie stabilă la hidroliză trebuie să satisfacă raportul molar:

$$z = 3\left(\frac{x^2}{y} + y\right),$$

în care x, y, z sînt rapoartele molare în formula de compoziție a sticlei exprimată prin expresia $xNa_2O \cdot yCaO \cdot zSiO_2$; formula este empirică și uneori nu se verifică de rezultatele practice.

Stabilitatea sticlelor silico-calco-sodice la hidroliză. Sticlele din sistemul Na_2O—CaO—SiO_2 sînt studiate, în ceea ce privește hidroliza, după metoda grișului; proba este măcinată și sortată prin

sitele 020—012 (900—2500 ochiuri/cm²); se cîntăreşte o cantitate de $20 \cdot \frac{S}{2{,}584}$, unde S este greutatea specifică a sticlei, şi se fierbe în 100 cm³ apă, timp de cinci ore. Cifrele de hidroliză arată pierderea în greutate în miligrame. Datele experimentale au permis trasarea izolitelor — curbe de egală hidroliză — pe diagrama sistemului $Na_2O-CaO-SiO_2$ (fig. 5.68) [179]. După solubilitatea lor hidrolitică, sticlele sînt împărţite în clase hidrolitice.

Se constată că, sticla cu un conţinut ridicat de Na_2O este foarte hidrolizabilă; stabilitatea se măreşte prin substituirea Na_2O cu oxizi ai elementelor bivalente, cum este CaO sau cu oxizi ai elementelor trivalente ca Al_2O_3.

Se constată că, sticla corespunzînd compoziţiei eutecticului ternar e_4 este foarte hidrolizabilă. De aceea, la alegerea compoziţiei sticlelor silico-calco-sodice, deşi compoziţia corespunzînd eutecticului e_4 prezintă avantaje în ceea ce priveşte temperatura de topire, devitrifierea, viscozitatea etc., ea nu poate fi luată în considerare. Sticlele tehnice au compoziţia corespunzînd zonei haşurate indicate în diagramă (fig. 5.65), care deşi dezavantajează proprietăţile enumerate mai înainte, totuşi asigură sticlelor comportare hidrolitică bună.

Stabilitatea sticlelor silico-calco-sodice la soluţii alcaline. Solubilitatea la alcalii a sticlelor a fost studiată tot după metoda grişului, folosind o soluţie de Na_2CO_3 1/10 N. Izolitele de solubilitate alcalină, în sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$,

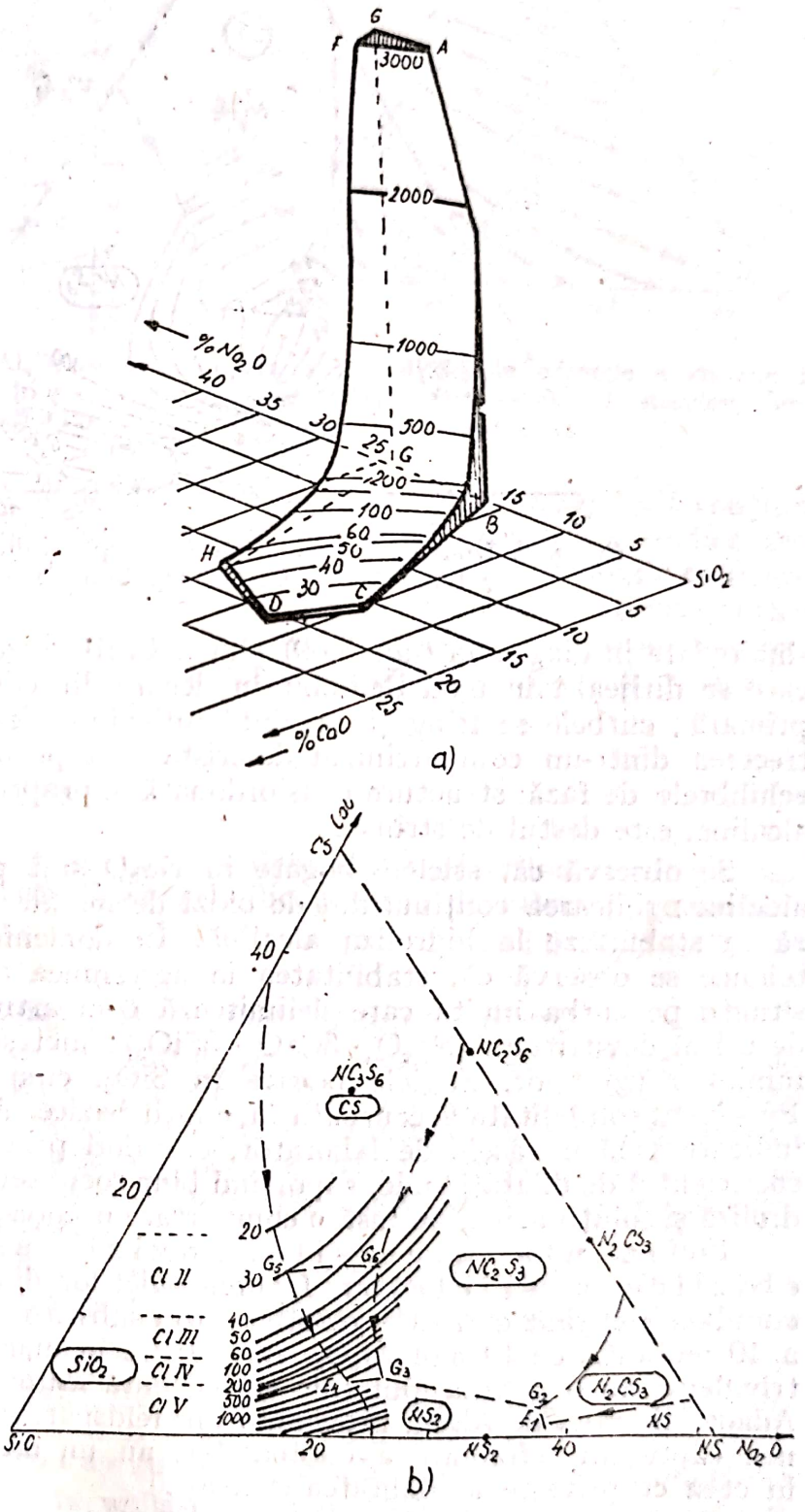


Fig. 5.68. Izolitele de solubilitate hidrolitică în sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$. Keppler, Ippach [179].

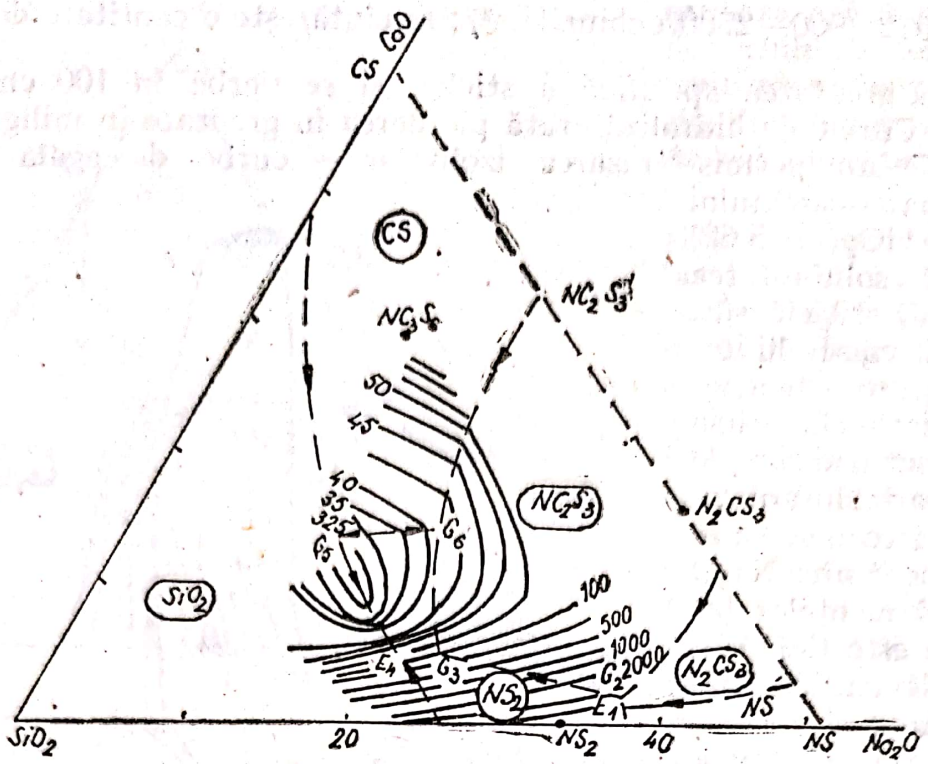


Fig. 5.69. Izolitele de solubilitate în soluții alcaline a sticlelor, în sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$. Bezborodov [180].

sînt redate în diagramă (fig. 5.69) [180]. Curbele izolite se grupează în fascicule care se dirijează în mod deosebit în fiecare din compartimentele de cristalizare primară; curbele se frîng și prezintă inflexiuni de-a lungul curbelor limită la trecerea dintr-un compartiment de cristalizare primară în altul. Corelația între echilibrele de fază, structura cvasiordonată și proprietatea chimică a solubilității alcaline, este destul de strînsă.

Se observă că, sticlele bogate în Na_2O sînt puternic atacate de soluțiile alcaline; ridicarea conținutului de oxizi de metale bivalente CaO face ca sticla să se stabilizeze la hidroliza alcalină. În domeniul de compoziție al sticlelor tehnice se observă că, stabilitatea la agresiunea alcalină o prezintă sticlele situate pe curba limită care delimitează compartimentul cristobalitului (SiO_2) de cel al devitritului ($Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$); aici se plasează o depresiune de minim a izolitelor. Sticlele bogate în SiO_2, cum sînt cele de tip Duran sau Pyrex, au solubilitate accentuată în soluții bazice. Aceste sticle, foarte silicioase, indicate pentru vasele de laborator, excelînd prin termostabilitatea lor, avînd coeficientul de dilatație mic, suportînd bine șocul termic, se comportă bine la hidroliză și soluții acide, au însă o comportare necorespunzătoare la soluții alcaline.

Influența diverșilor oxizi asupra stabilității chimice a sticlelor. Izolitele sticlelor din sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$ cu adaos constant de Al_2O_3, rezultate prin substituire în formulele de compoziție a 10 mol SiO_2 cu 10 mol Al_2O_3, sînt redate în diagramă (fig. 5.70) [61]. Oxizii trivalenți au o acțiune puternic stabilizantă asupra sticlelor silico-calco-sodice. Adaosurile mici de Al_2O_3, provenind din feldspat, sau uneori numai din coroziunea căptușelii refractare a cuptoarelor, au un efect stabilizant foarte eficace în ceea ce privește solubilitatea sticlelor.

Indicele de refracție. Curbele de egal indice de refracție sînt redate în diagramă (fig. 5.71) [131]. Cel mai mic indice de refracție îl are sticla

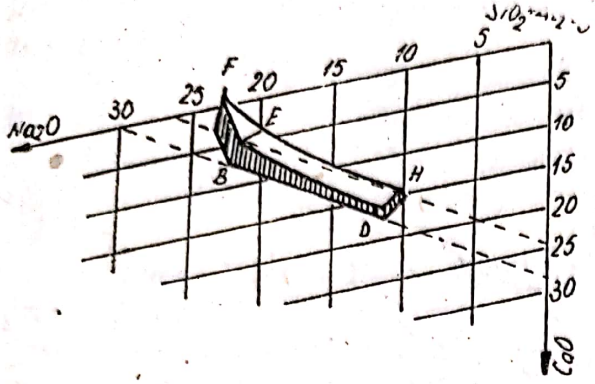


Fig. 5.70. Influența adaosului de Al_2O_3 asupra solubilității hidrolitice a sticlelor în sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$. Keppler, Ipach [179].

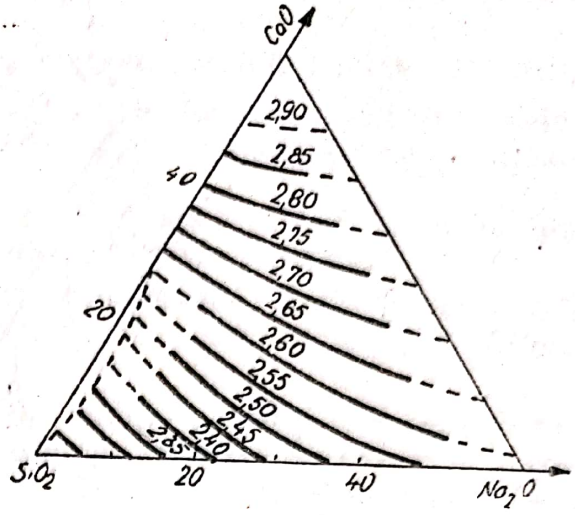


Fig. 5.71. Indicele de refracție a sticlelor în sistemul $Na_2O-CaO-SiO_2$. Evstropiev, Toropov [131].

de silice. Conținutul de CaO ridică indicele de refracție mai mult decît conținutul de Na_2O. Ridicarea indicilor de refracție la sticlele silico-calco-sodice este însă limitată, deoarece sticlele cu conținut mare de CaO nu pot fi tehnic realizate, datorită punctului de topire foarte ridicat. Pentru aceste motive, sticlele optice, cu indice de refracție ridicat, nu pot fi realizate din sticlele silico-calco-sodice; problema sticlelor optice este soluționată de sticlele silico-plumbo-sodice.

5.6.2. SISTEMUL $K_2O-CaO-SiO_2$

Silicații dubli de calciu și potasiu. În domeniul topiturilor acide, studiate din acest sistem, sînt cunoscuți următorii silicați dubli de calciu și potasiu.

Ortosilicații dubli de calciu și potasiu $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ și $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$.

$K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ este congruent cu punct de topire 1630°C.

$K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$ este un ortosilicat pus recent în evidență. Compusul are un conținut de 4,5 % K_2O. Constantele sale optice sînt foarte apropiate de ale β-$2CaO \cdot SiO_2$, care arată că el rezultă din substituirea izomorfă parțială de K_2O în $2CaO \cdot SiO_2$, compusul reprezentînd cristalul mixt limită al acestei serii izomorfe. Compusul prezintă importanță, fiind întîlnit ca constituent în clincherul de ciment portland.

Metasilicatul dublu de calciu și potasiu $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ este incongruent, disociindu-se la circa 1100°C în ortosilicat dublu și topitură:

$$2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2 \overset{1000°C}{\rightleftharpoons} K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2 + liq$$

Devitritul de potasiu $K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$ este incongruent, disociindu-se, la circa 1115°C, în wollastonit ($CaO \cdot SiO_2$) și topitură; cristalizează rombic; prezintă 2 stări polimorfe $\beta \overset{1020°C}{\rightleftharpoons} \alpha$

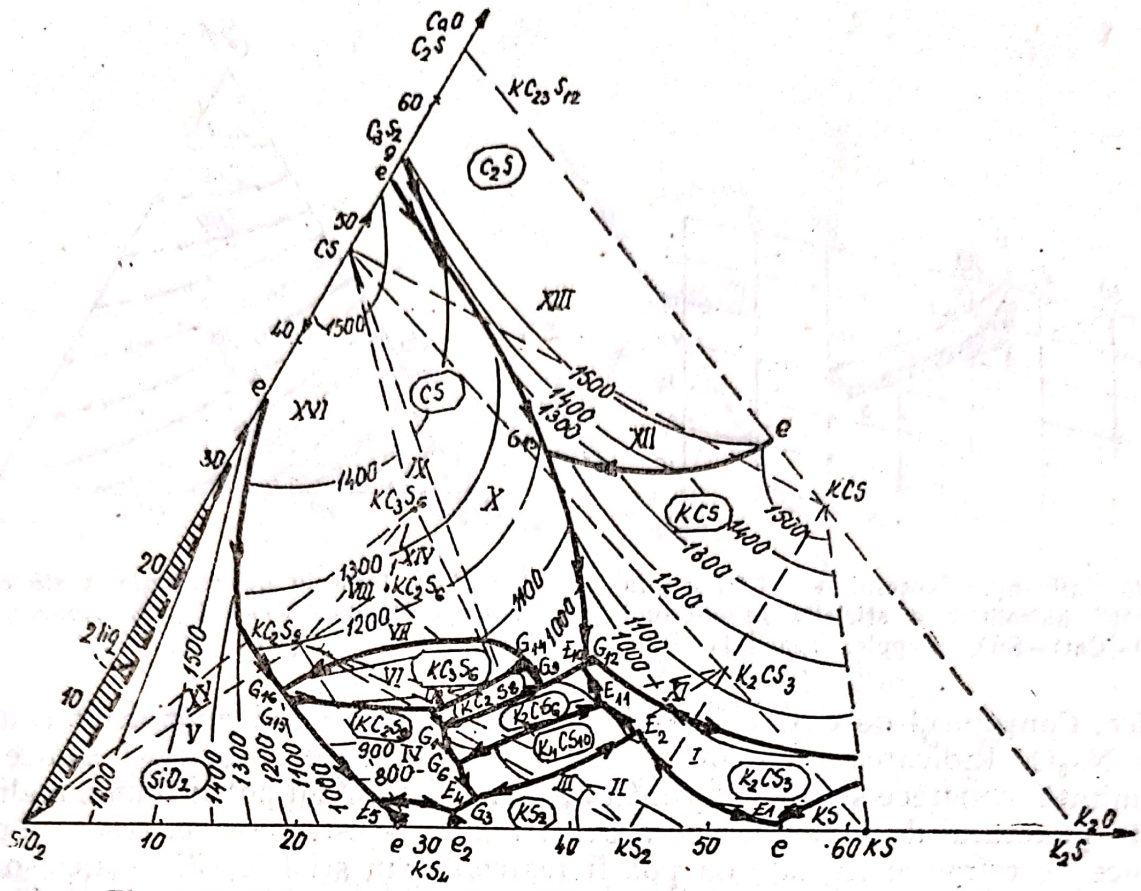


Fig. 5.72. Sistemul $K_2O—CaO—SiO_2$. Morey, Kracek, Bowen [176].

Disilicaţii dubli de calciu şi potasiu şi anume: $4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$, $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ şi $K_2O \cdot 2CaO \cdot 6SiO_2$.

$4K_2O \cdot CaO \cdot 10SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 950°C.

$K_2O \cdot 2CaO \cdot 6SiO_2$ este incongruent, disociindu-se în wollastonit şi topitură.

Trisilicatul dublu de calciu şi potasiu $K_2O \cdot 2aCaO \cdot 9SiO_2$ este incongruent la 1050°C; cristalizează monoclin.

Sistemul $K_2O—CaO—SiO_2$. Diagrama de echilibru este împărţită în 16 subsisteme (fig. 5.72) [176]. Interesante sînt compartimentele de cristalizare primară a diferiţilor compuşi ternari incongruenţi, care apar în fîşii foarte înguste, ceea ce arată condiţiile de obţinere a lor din topituri. Pentru urmărirea fenomenelor de solidificare şi de topire în legătură cu paragenezele sistemului s-au numerotat subsistemele ternare de la I la XVI, iar eutecticele şi peritecticele corespunzătoare $G_1—G_{16}$.

Sistemul $K_2O—CaO—SiO_2$, faţă de cel corespunzător cu Na_2O arată deosebiri destul de mari în ceea ce priveşte comportarea acestor doi oxizi alcalini în sistemele complexe de silicaţi. Sistemul are mai puţină importanţă tehnică, întrucît sticlele silico-calco-potasice sînt mai puţin utilizate în tehnică.

5.6.3. SISTEMUL $Na_2O—PbO—SiO_2$

Silicaţii dubli de plumb şi sodiu cunoscuţi în zona acidă a acestui sistem sînt: $Na_2O \cdot 2PbO \cdot 3SiO_2$ (metasilicatul de plumb şi sodiu) este congruent, cu punctul de topire la 615°, cristalizează monoclin.

Scanned with OKEN Scanner

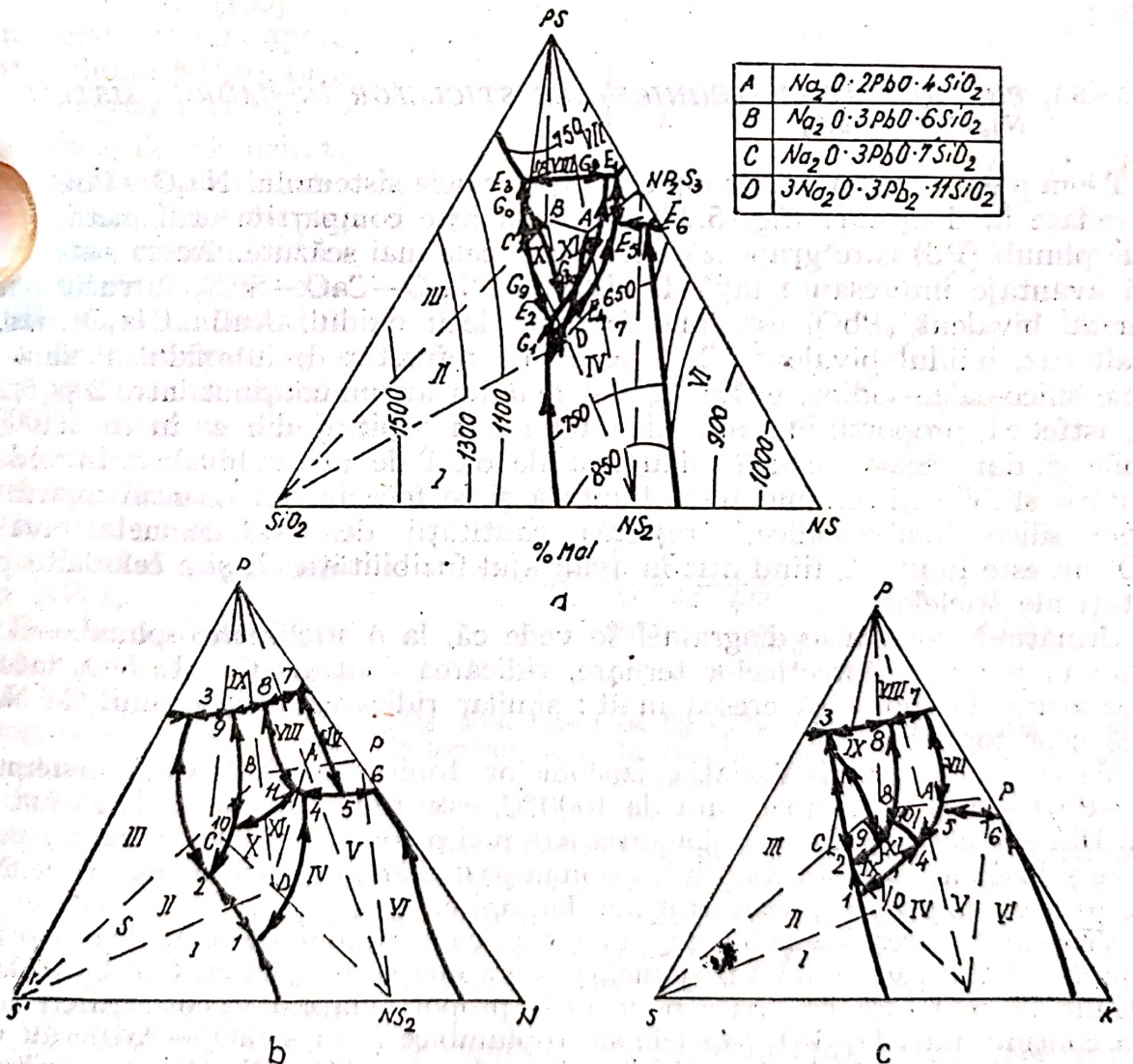
$Na_2O \cdot 2PbO \cdot 4SiO_2$ (punctul A) este incongruent la 635°C, cristalizează rombic.

$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$ (punctul B) este congruent, avînd punctul de topire la 717°C. Prezintă două stări polimorfe $\beta \overset{540°C}{\rightleftharpoons} \alpha$ transformarea polimorfă avînd loc la 540°C. Forma α cristalizează în piramide duble rombice; forma β cristalizează tetragonal.

$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 7SiO_2$ (punctul C) este incongruent la 725°C, disociindu-se în SiO_2 + liq g; cristalizează în romboedri pinacoidali hexagonali.

$3Na_2O \cdot 3PbO \cdot 11SiO_2$ (punctul D) este incongruent la 645°C și cristalizează în tablete rombice monocline. Prezintă izomorfie parțială cu $Na_2O \cdot 3PbO \cdot 7SiO_2$.

Sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$. Diagrama de echilibru termic a acestui sistem prezintă un sistem ternar complex cu cinci compuși ternari, din care trei incongruenți și doi congruenți (fig. 5.73,) [181] a). Diagrama se împarte în 11 subsisteme ternare. Pentru interpretarea diagramei s-a considerat în detaliu (fig. 5.73, b) un sistem ternar S—N—P, avînd doi compuși binari și patru compuși ternari, toți congruenți. În acest caz, diagrama este împărțită în cele 11 subsis-



A	$Na_2O \cdot 2PbO \cdot 4SiO_2$
B	$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 6SiO_2$
C	$Na_2O \cdot 3PbO \cdot 7SiO_2$
D	$3Na_2O \cdot 3Pb_2 \cdot 11SiO_2$

Fig. 5.73. Sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$. Krakan, Mukin, Henrich [181].

teme notate I—XI, fiecare avînd cîte un eutectic ternar notat 1—11. În detaliul (fig. 5.73, c), s-a considerat acelaşi caz, însă compuşii ternari D şi C sînt incongruenţi; o parte din cele 11 subsisteme nu mai au eutectice ci peritectice deplasate în triunghiurile vecine. Eutecticele şi peritecticele aferente subsistemelor sînt notate 1—11; din diagramă se vede evoluţia compartimentelor de cristalizare primară care s-au strîns şi au devenit fîşii înguste. Sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$ derivă din acest sistem, în care D, C, A sînt incongruenţi şi B este congruent.

Cele mai scăzute eutectice ale sistemului ternar se găsesc la temperaturi în jurul a 600°C. Rolul fondant al PbO pentru topiturile oxidice plumbo-sodice este important. Spre deosebire de CaO, care numai în cantitate mică are rol fondant, iar în cantitate mare este un refractar pentru topiturile silico-calco-sodice, PbO este fondant chiar în proporţii mari. Aceasta are importanţă tehnică, întrucît adaosurile mari de CaO, cu scopul de stabilizator hidrolitic şi pentru ridicarea indicelui de refracţie a sticlelor nu sînt posibile, întrucît antrenează creşterea temperaturii de topire; adaosurile mari de PbO aduc, odată cu îmbunătăţirea proprietăţilor sticlelor, şi coborîrea temperaturii de topire a acestora.

Sistemul $Na_2O—PbO—SiO_2$ are importanţă pentru chimia sticlelor plumbo-sodice;

5.6.3.1. *PROPRIETĂŢILE TEHNICE ALE STICLELOR ÎN CADRUL SISTEMULUI* $Na_2O—PbO—SiO_2$

Temperatura de topire. Izotermele sistemului $Na_2O—PbO—SiO_2$ sînt redate în diagramă (fig. 5.73) Se recunoaşte compartimentul metasilicatului de plumb (PS) care grupează eutecticele cele mai scăzute. Acest sistem prezintă avantaje interesante faţă de sistemul $Na_2O—CaO—SiO_2$, întrucît oxidul de metal bivalent (PbO) este mai fondant decît oxidul alcalin (Na_2O), iar, în celălalt caz, oxidul bivalent (CaO) este mai refractar decît oxidul alcalin. La sticlele silico-calco-sodice, eutecticele sistemului au un conţinut între 2 şi 5,2% CaO, astfel că, proporţii mai mari de CaO duc la topituri din ce în ce mai greu fuzibile şi din această cauză adăugirea de oxid de metal bivalent în vederea asigurării stabilităţii chimice este limitată şi se face în detrimentul topirii. La sticlele silico-plumbo-sodice, creşterea cantităţii de oxid de metal bivalent (PbO) nu este limitată, fiind atît în avantajul fuzibilităţii cît şi a celorlalte proprietăţi ale sticlelor.

Urmărind izotermele diagramei se vede că, la o sticlă silico-plumbo-sodică situată în regiunea eutecticelor ternare, ridicarea conţinutului de SiO_2 face ca temperatura de topire să crească mult: similar ridicarea conţinutului de Na_2O ridică uşor topirea.

Viscozitatea. Variaţia izocomelor topiturilor în cadrul sistemului $Na_2—PbO—SiO_2$, la temperatura de 1000°C, este reprezentată în diagrama fig. 5.74. Din examinarea diagramelor nu apare nici o corelaţie între izoterme, parageneze şi izocome, aceasta datorită, în bună parte, temperaturii de experimentare care este cu mult peste temperatura de topire.

Viscozitatea creşte sensibil cu ridicarea conţinutului de SiO_2; într-o primă aproximaţie alura generală a izocomelor este aproape paralelă cu coordonatele de conţinut de SiO_2, aşa că apare o creştere proporţională a viscozităţii cu creşterea conţinutului de SiO_2. Sticlele silico-plumbice (latura $SiO_2—PbO$) au viscozitate mai mică decît cele silico-sodice (latura $SiO_2—Na_2O$); viscozitatea

Scanned with OKEN Scanner

scade cu creşterea conţinutului de PbO. Se observă că, minimul de viscozitate din sistem se constată la topitura corespunzînd compusului NP_2S_3. Sticlele silico-plumbo-sodice au viscozitate mai mică decît cele silico-calco-sodice.

Ca exemplu, sînt studiate cîteva secţiuni particulare în sistemul $Na_2O - PbO - SiO_2$, care prezintă unele aspecte interesante şi anume:

● Viscozitatea în cadrul sistemului $Na_2O - 2SiO_2 - PbO \cdot SiO_2$ este redată în diagrama din fig. 5.74, a. [183]. În cadrul acestui sistem apare silicatul dublu NP_2S_4, care este incongruent la 635 °C.

Curbele de viscozitate la temperaturi mai înalte de 700 °C sînt linii drepte, viscozitatea crescînd către NS_2 şi scăzînd către compoziţiile corespunzînd PS. Curba de viscozitate lg η la temperaturi mai scăzute de 700 °C apare ca o linie frîntă; inflexiunea are loc la trecerea dintr-un subsistem în altul; minimul are loc în dreptul componentului NP_2S_4.

Este un caz interesant, dacă se ţine seama că, compusul NP_2S_4 cristalin este incongruent la 635 °C; cvasistructura vitroasă corespunzînd acestui compus nu se face simţită decît la temperaturi sub 600 °C şi este cu atît mai accentuată cu cît temperatura este mai scăzută. Cvasistructura vitroasă corespunzînd acestui compus dispare la temperaturi peste 700 °C; se deduce de aici că şi structurile cvasiordonate aferente compuşilor incongruenţi se supun aceloraşi legi de echilibru, fiind instabilă la temperaturi superioare celor de incongruenţă, întocmai ca şi structurile cristaline.

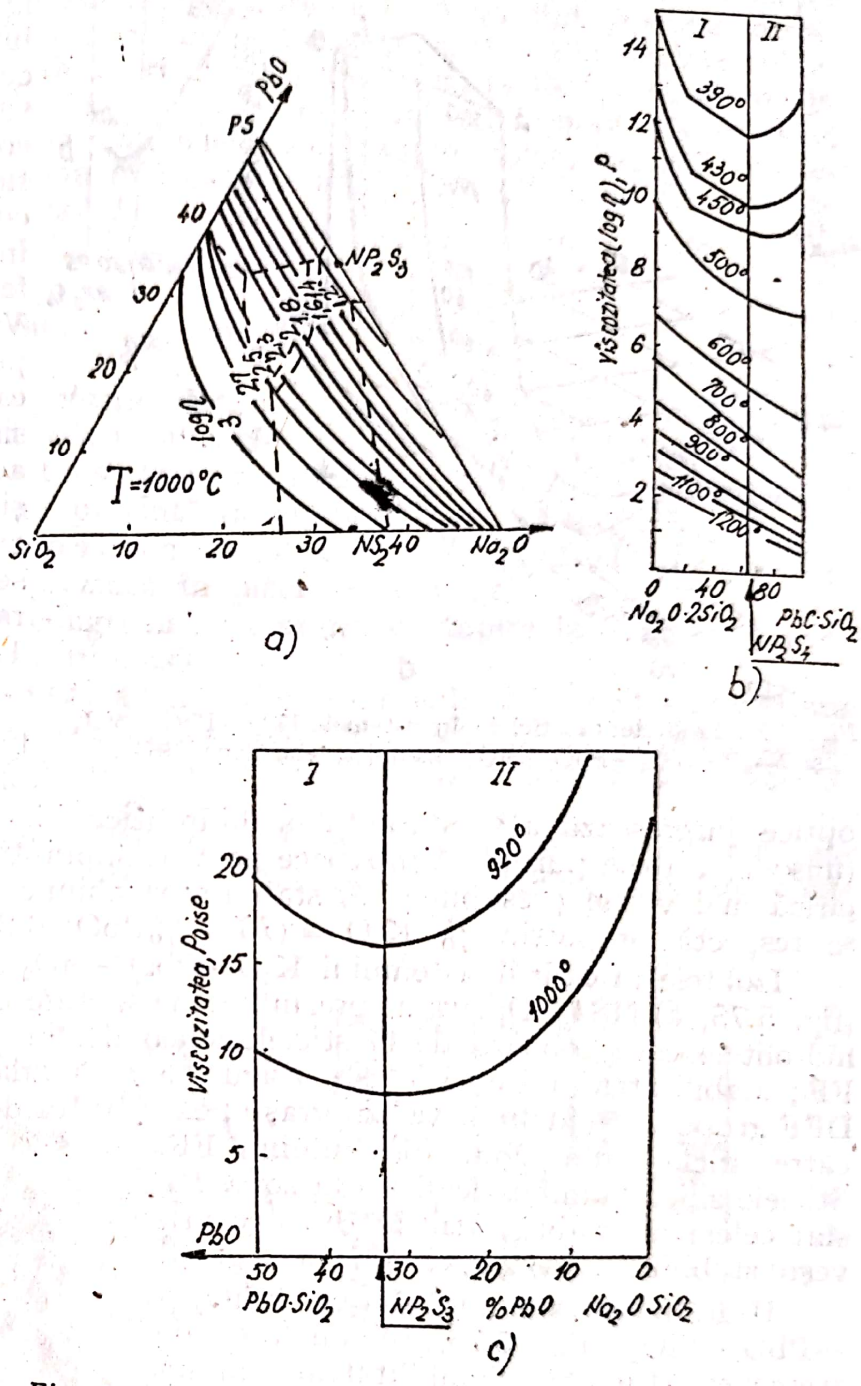


Fig. 5.74. Izocomele (lg η) la topituri (a). Variaţia vîscozităţii la topituri (b, c) în sistemul $Na_2O - PbO - SiO_2$. Skorniakov, Pospelov, Evstropiev [183].

Viscozitatea în cadrul sistemului $Na_2O \cdot SiO_2 - PbO \cdot SiO_2$ este redată în diagramă (fig. 5.75, b). În cadrul acestui sistem apare silicatul dublu

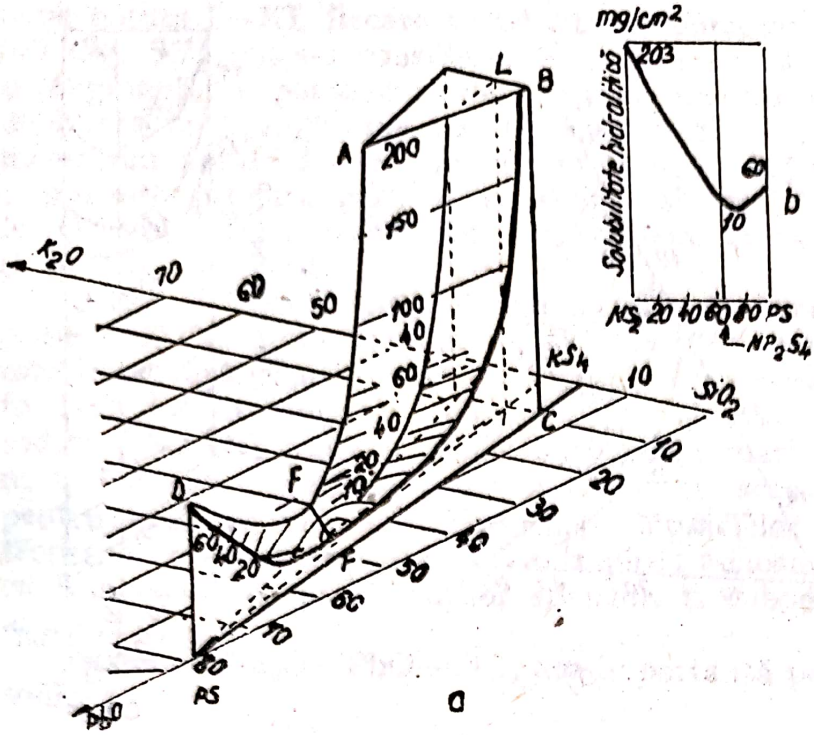


Fig. 5.75. Izolitele la sticlele în sistemele $K_2O-PbO-SiO_2$ și $Na_2O \cdot SiO_2-PbO-SiO_2$. Keppler, Karmans [184].

NP_2S_3. Curbele de viscozitate lg η apar cu o accentuată inflexiune care are loc la trecerea dintr-un subsistem în altul; minimul de viscozitate corespunde topiturii compoziției compusului NP_2S_3. Discontinuitatea arată corelația între legile de echilibru de fază și structura topiturilor. Viscozitatea topiturilor corespunzînd compusului NP_2S_3 este cea mai mică din acest sistem. Este interesant că, acest compus este congruent și în felul acesta structura cvasiordonată este stabilă și se manifestă chiar la temperaturi foarte ridicate, peste 1100 °C.

S t a b i l i t a t e a c h i m i c ă. La sticlele silico-plumbo-sodice pentru lentile optice interesează atît stabilitatea hidrolitică cît și cea față de acizii grași (unsori), ambele putînd să provoace pete pe suprafața lentilelor. O formulă empirică mai veche presupune că, stabilitatea chimică este asigurată atunci cînd se respectă proporția % $K_2O = (76 - \%PbO)\ 0{,}27$.

Izolitele în cadrul sistemului $K_2O-PbO-SiO_2$ sînt prezentate în diagramă (fig. 5.75, a) [184]. Diagrama prezintă două suprafețe: suprafața ABEF grupează hidrolitele care coboară de la sticlele silico-alcaline pînă la un minim în zona FF; stabilitatea hidrolitică este asigurată prin adaosurile de PbO; suprafața DFF grupează acidolitele (acizii grași); ea coboară de la metasilicatul de plumb către sticlele din zona de minim FF. Sticlele silico-plumbo-alcaline din zona FF sînt cele mai stabile, atît în ceea ce privește stabilitatea la apă, cît și la acizi grași.

Hidrolitele sistemului $Na_2O \cdot 2SiO_2-PbO \cdot SiO_2$ (fig. 5.75, b) au fost de asemenea studiate. Solubilitatea minimă în apă corespunde sticlei de compoziția compusului NP_2S_4.

Indicele de refracție. Curbele de egal indice de refracție la sistemul $Na_2O-PbO-SiO_2$ sînt redate în diagramă (fig. 5.76) [131]. Sticlele silico-sodice au indicele de refracție cel mai scăzut (1,458), iar sticla de compoziția metasilicatului de plumb are indicele de refracție foarte ridicat (1,910). Conținutul de PbO ridică sensibil indicele de refracție. Comparînd cu sticlele

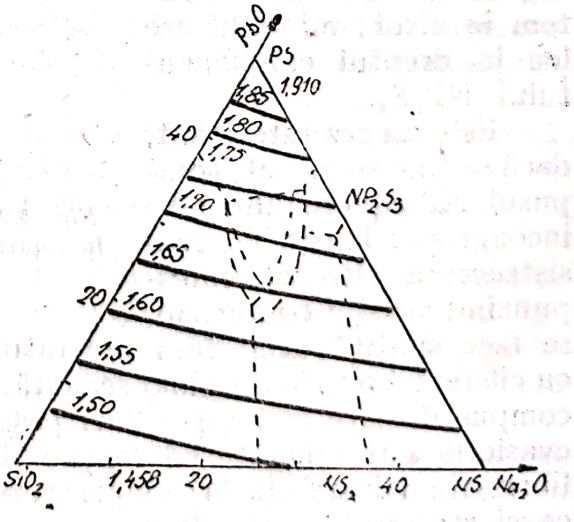


Fig. 5.76. Indici de refracție la sticlele în sistemul $Na_2O-PbO-SiO_2$. Evstropiev, Toropov [131].

silicocalco-sodice, la care adaosurile de CaO ajung să ridice indicele de refracţie pînă la cel mult ≈1,6, iar adaosurile mai ridicate de CaO nu sînt posibile, deoarece dau sticle care tehniceşte nu se pot prelucra, se arată că la sticlele silico-plumbo-sodice, adaosuri oricît de mari de PbO sînt posibile fără a dezavantaja proprietăţile de topire, iar indicele de refracţie este mult mai mare. Ca urmare, aceste sticle sînt indicate în optică. Sticlele silico-plumbo-sodice, datorită indicelui de refracţie ridicat, au un luciu plin caracteristic, ceea ce face să fie indicate pentru obiecte decorative de artă.

5.6.4. SISTEMUL $K_2O-PbO-SiO_2$

Silicaţii dubli de plumb şi potasiu. Sistemul este parţial studiat în domeniul maselor acide. Sînt semnalaţi cinci silicaţi dubli de plumb şi potasiu:

$2K_2O \cdot PbO \cdot 3SiO_2$ (metasilicatul de plumb şi potasiu) este incongruent la 779°C; se prezintă în cristale biaxe pozitive.

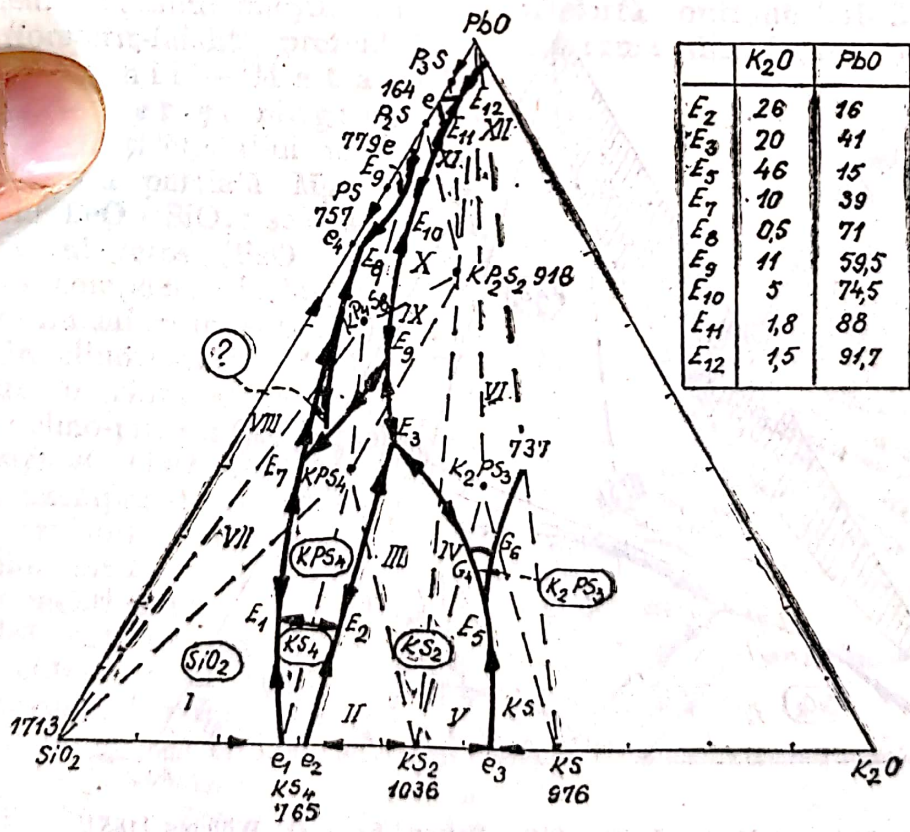
$K_2O \cdot 2PbO \cdot 2SiO_2$ (pirosilicatul de plumb şi potasiu) este congruent la 918°C; se prezintă în plăci hexagonale.

$K_2O \cdot 4PbO \cdot 8SiO_2$ este congruent, cu punct de topire la 779°C; se prezintă în cristale cu structură fibroasă.

$K_2O \cdot PbO \cdot 4SiO_2$ (disilicatul de plumb şi potasiu) este un compus congruent, cu punct de topire la 757°C, cristalizează în plăci biaxe.

Un compus de compoziţie incertă, incongruent la 750°C, se prezintă în cristale biaxe negative.

Sistemul $K_2O-PbO-SiO_2$. Diagrama de echilibre termice împarte sistemul în 12 subsisteme ternare, notate I—XII (fig. 5.77) [182]. Cum toţi com-



	K_2O	PbO	SiO_2	°C
E_1	26	16	58	705
E_3	20	41	38,3	708
E_5	46	15	39	
E_7	10	39	51	
E_8	0,5	71	28,5	730
E_9	11	59,5	29,5	682
E_{10}	5	74,5	20,5	637
E_{11}	1,8	88	10,2	673
E_{12}	1,5	91,7	6,8	705

Fig. 5.77. Sistemul $K_2O-PbO-SiO_2$. Geller, Bunting [182].

puşii binari şi ternari sînt congruenţi, cu excepţia metasilicatului K_2PS_3, interpretarea diagramei este simplă. Subsistemele I, II, III, VIII, IX, X, XI, XII sînt sisteme ternare elementare, fiecare avînd cîte un eutectic, cuprins în interiorul triunghiului. Subsistemele IV, V, VI alcătuiesc un sistem ternar cu un compus ternar incongruent (K_2PS_3), după tipul discutat în fig. 4.63; apar peritecticele G_4 şi G_6, aferente subsistemelor IV şi VI, şi un eutectic e_5, aferent triunghiului V. Subsistemul VII deţine, pe lîngă eutecticul e_7, şi un compartiment în care apare compusul de compoziţie incertă menţionat mai înainte. Toate eutecticele sistemului sînt de temperatură joasă 637—730 °C, ceea ce pune în evidenţă fuzibilitatea foarte joasă a topiturilor silico-plumbo-potasice. Observaţiile privind aplicaţiile tehnice făcute la sistemul precedent sînt valabile şi pentru acest sistem. Sistemul $K_2O—PbO—SiO_2$ are importanţă pentru chimia sticlelor plumbo-potasice.

5.6.5. SISTEMUL $Na_2O—Fe_2O_3—SiO_2$

Silicaţii dubli de fier şi sodiu. În cadrul acestui sistem sînt cunoscuţi următorii compuşi:

$5Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 8SiO_2$ este congruent la 840 °C; cristalizează hexagonal;

$Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ — acmitul — este incongruent la 990 °C disociindu-se: $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + \text{liq } G$; cristalizează monoclin.

$6Na_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$ şi

$2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ sînt compuşi bazici puţin studiaţi.

Sistemul $Na_2O—Fe_2O_3—SiO_2$ este studiat numai în porţiunea topiturilor acide. Relaţiile de echilibru termic împart sistemul în 6 subsisteme ternare (fig. 5.78) [185]. Subsistemului I îi corespunde eutecticul e_1; în acest triunghi apare

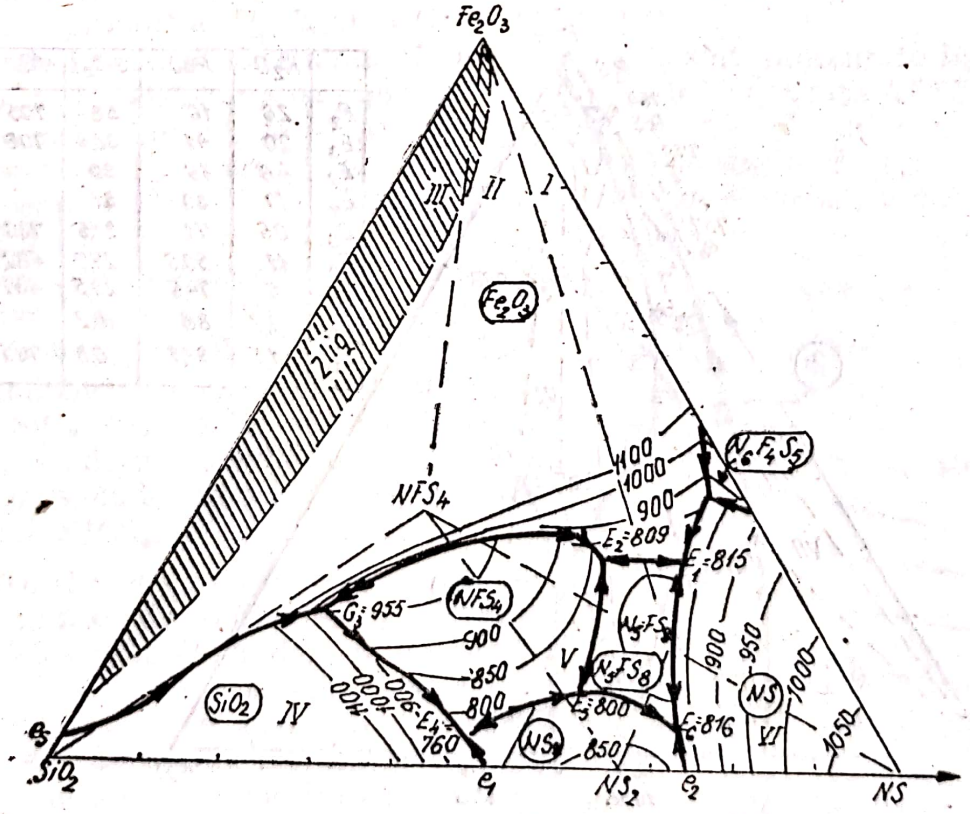


Fig. 5.78. Sistemul $Na_2O—Fe_2O_3—SiO_2$. Bowen, Schairer, Willems [185].

și un cîmp de cristalizare primară cu un peritectic pentru compusul incongruent $6Na_2O \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 5SiO_2$ care nu este cuprins în porțiunea studiată a diagramei. Subsistemului II îi corespunde eutecticul e_2; are o curbă de resorbție parțială cu formare de $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$. Subsistemul III este un pseudosistem lipsit de eutectic, din cauza compusului incongruent; ascultă de peritecticul G_3, situat în cîmpul vecin. Subsistemele IV, V, VI sînt sisteme ternare simple, care au cîte un eutectic propriu e_4, e_5, e_6.

Sistemul $Na_2O—Fe_2O_3—SiO_2$ pune în evidență rolul Fe_2O_3 alături de Na_2O în topiturile de silicați. Față de sistemul $SiO_2—Na_2O$, ale căror eutectice binare sînt la 798°C și 845°C, adaosurile mici de Fe_2O_3 duc la eutecticele ternare e_4, și e_6 cu topirea la 760°C, respectiv 816°C. Aceste eutectice ternare au un conținut de circa 5% Fe_2O_3. Rezultă că, adaosurile mici de Fe_2O_3, în topiturile de silicați au rol de fondant; adaosurile mai mari contribuie la creșterea punctului de topire al topiturilor. În masele refractare de șamotă, porțelan, gresie, ciment, sticlă etc Fe_2O_3 provine din impuritățile argilelor și ale altor materii prime, de obicei în proporții sub 5%. În aceste cazuri, alături de fondanții alcalini, Fe_2O_3 are rol de a coborî temperatura de formare a fazei lichide, avantajînd vitrifierea.

5.6.6. SISTEMUL $MgO—FeO—SiO_2$

Silicații dubli de fier și magneziu. În cadrul acestui sistem nu apare nici un compus ternar; apar însă trei serii izomorfe care dau cristale mixte:

Magneziu-wustitele sînt constituenți cristalini micști din seria izomorfă continuă MgO—FeO (fig. 5.79) [186].

Olivinele — Ortosilicații de fier și magneziu sînt componenți cristalini micști, din seria izomorfă continuă $2MgO—SiO_2—2FeO \cdot SiO_2$ (forsterit-faialit), prezentată în diagrama din figura 5.44.

Piroxenii — Metasilicații de fier și magneziu — sînt componenți cristalini micști din seria izomorfă parțială $MgO \cdot SiO_3$—ipoteticul $FeO \cdot SiO_2$; se observă că, metasilicatul feros ($FeO \cdot SiO_2$) nu există ca component izolat, prezența sa apare numai prin substituire izomorfă în clinoenstatit ($MgO \cdot SiO_2$). Piroxenii prezintă două stări polimorfe: clino-piroxen ⇌ orto-piroxen.

Sistemul MgO—FeO—SiO₂ reprezintă exemplu de sistem ternar cu 3 serii izomorfe multiple în cadrul sistemelor binare (fig. 5.79). Aceste sisteme menționate și interpretate în exemplul dat în fig. 4.76 nu au puncte eutectice, ci numai curbe limită; regulile de parageneză arată că, sistemul nu se mai împarte în triunghiuri, ci în patrulatere de parageneză, în care stau în echilibru cîte doi compuși de parageneză. Subsistemului

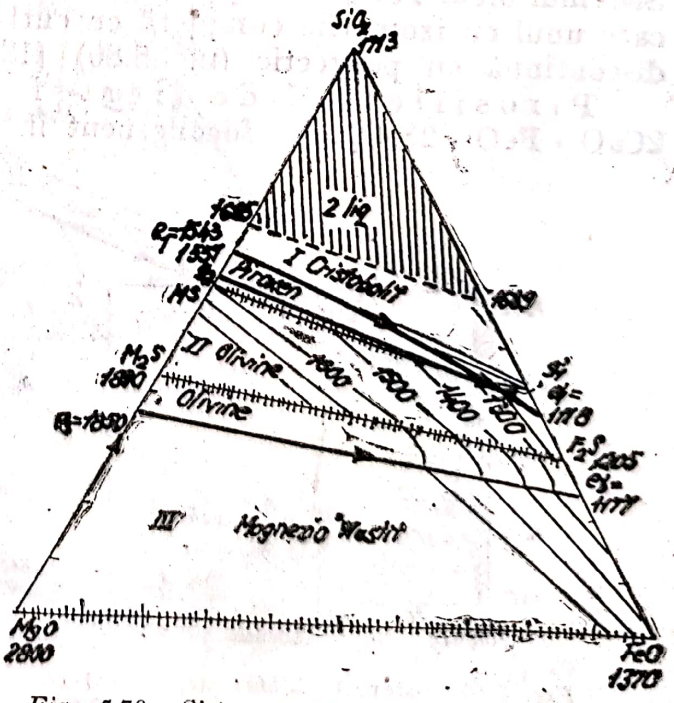


Fig. 5.79. Sistemul $MgO—FeO—SiO_2$. Bowen, Schairer [136].

I îi corespunde curba limită $e_1e'_1$; constituenţii de parageneză sînt cristobalitu şi piroxenul. Subsistemului II îi corespunde curba peritectică $g_2g'_2$; constituenţi de parageneză sînt olivinul şi piroxenul. Subsistemului III îi corespunde curba limită $e_3e'_3$; constituenţi sînt magneziowustitul şi olivina.

Sistemul MgO—FeO—SiO_2 pune în evidenţă rolul de fondant al FeO faţă de silicaţii de magneziu, cunoscuţi ca foarte refractari. Importantă este însă lipsa de eutectice ternare, ceea ce face, pe de o parte, ca scăderea temperaturii de topire să se facă treptat, cu ridicarea conţinutului de FeO, pe da altă parte fandantul FeO se găseşte atît în faza topită, cît şi în faza solidă. Masa de silicaţi arsă este alcătuită dintr-o soluţie solidă, alcătuind faza solidă şi o soluţie lichidă alcătuind topitura; aşadar, FeO se găseşte atît în soluţia solidă (cristale mixte) cît şi în topitură. Aceasta face ca FeO să aibă un rol dublu: scade fuzibilitatea atît la faza solidă cît şi la cea topită şi scurtează intervalul de vitrifiere. Masele cu fondant feros arse reducător, vitrificîndu-se într-un interval de temperatură scurt, prezintă dificultăţi tehnologice, prin deformarea obiectelor.

Sistemul MgO—FeO—SiO_2 prezintă interes pentru chimia refractarelor magneziţitice, a unora din zgurile metalurgice, în geochimia rocilor eruptive magneziene etc.

5.6.7. SISTEMUL CaO—FeO—SiO_2

Silicaţii dubli de fer şi calciu. În cadrul acestui sistem sînt cunoscuţi următorii compuşi ternari:

Ortosilicatul de fier şi calciu — Fero—monticellitul — CaO · FeO · SiO_2 este congruent, cu punct de topire la circa 1210 °C; cristalizează rombic. Formează o serie izomorfă continuă cu faialitul, CaO · · FeO · SiO_2—2FeO · SiO_2, şi o serie izomorfă discontinuă cu ortosilicatul de calciu. Cristalele mixte de ortosilicaţi sînt numite olivine fero-calcice. Sistemul binar 2CaO · SiO_2—2FeO · SiO_2 prezintă două subsisteme binare dintre care unul cu izomorfie completă cu curbă liquidus cu minim, altul cu izomorfie discontinuă cu peritectic (fig. 5.80) [187]].

Pirosilicatul de fier şi calciu — Fero-akermanitul 2CaO · FeO · $2SiO_2$ este incongruent în stare solidă, disociindu-se la 775 °C în

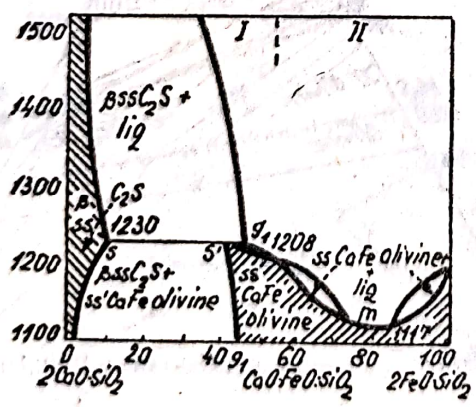


Fig. 5.80. Sistemul 2CaO · SiO_2—2FeO · · SiO_2. Bowen, Schairer, Posnjak [187].

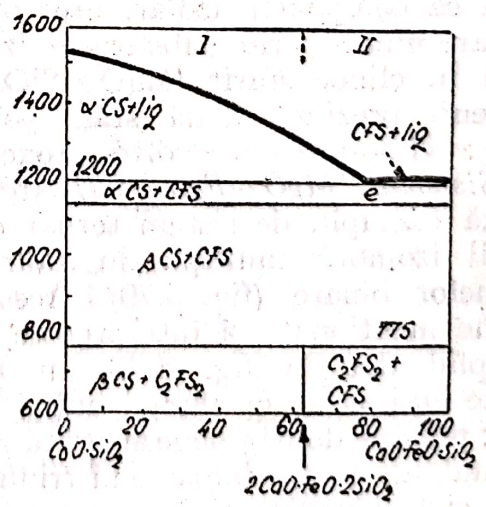


Fig. 5.81. Sistemul CaO · SiO_2—CaO · · FeO · SiO_2. Bowen, Schairer, Posnjak [187].

wollastonit și feromonticellit: $2CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2 \overset{775°C}{\rightleftarrows} CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$.

Fero-akermanitul nefiind în echilibru cu faza lichidă, nu apare pe diagrama sistemului ternar ca component de cristalizare primară. În diagrama sistemului $CaO \cdot SiO_2$—$CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ (fig. 5.81) [187], se recunoaște cazul tipic de sistem binar cu compus binar incongruent în fază solidă din figură.

Metasilicatul de fier și calciu — Hedembergitul (ferodiopsidul) $CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ este incongruent în stare solidă la 950°C. Este parțial izomorf cu metasilicatul de calciu $CaO \cdot SiO_2$ și este parțial izomorf cu ipoteticul metasilicat feros, care nu există ca compus izolat, dar apare prin substituire izomorfă în cristale mixte de hedembergit. Pseudosistemul $CaO \cdot SiO_2$—$FeO \cdot SiO_2$ este reprezentat în diagrama din figura 5.82 [187]. Hedembergitul stabil la temperaturi joase prezintă izomorfie; transformările în stare solidă se fac în cadrul sistemelor izomorfe.

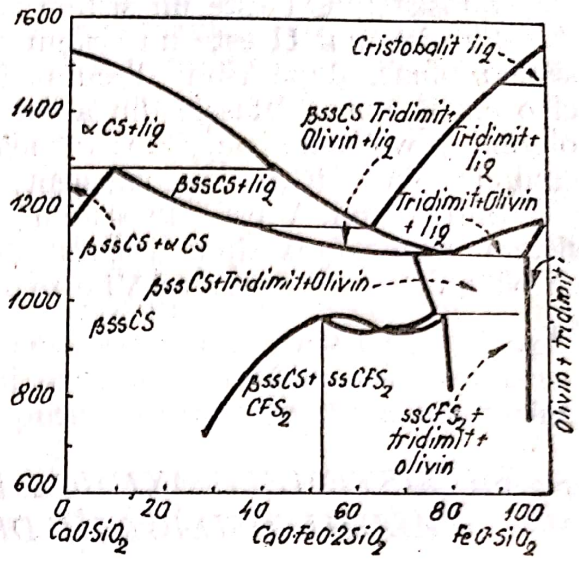


Fig. 5.82. Pseudosistemul $CaO \cdot SiO_2$—$FeO \cdot SiO_2$. Bowen, Schairer, Posnjak [187].

Sistemul CaO—FeO—SiO₂. Relațiile de echilibru termic ale sistemului [187, 260] în porțiunea studiată, îl împart în subsisteme ternare (fig. 5.83).

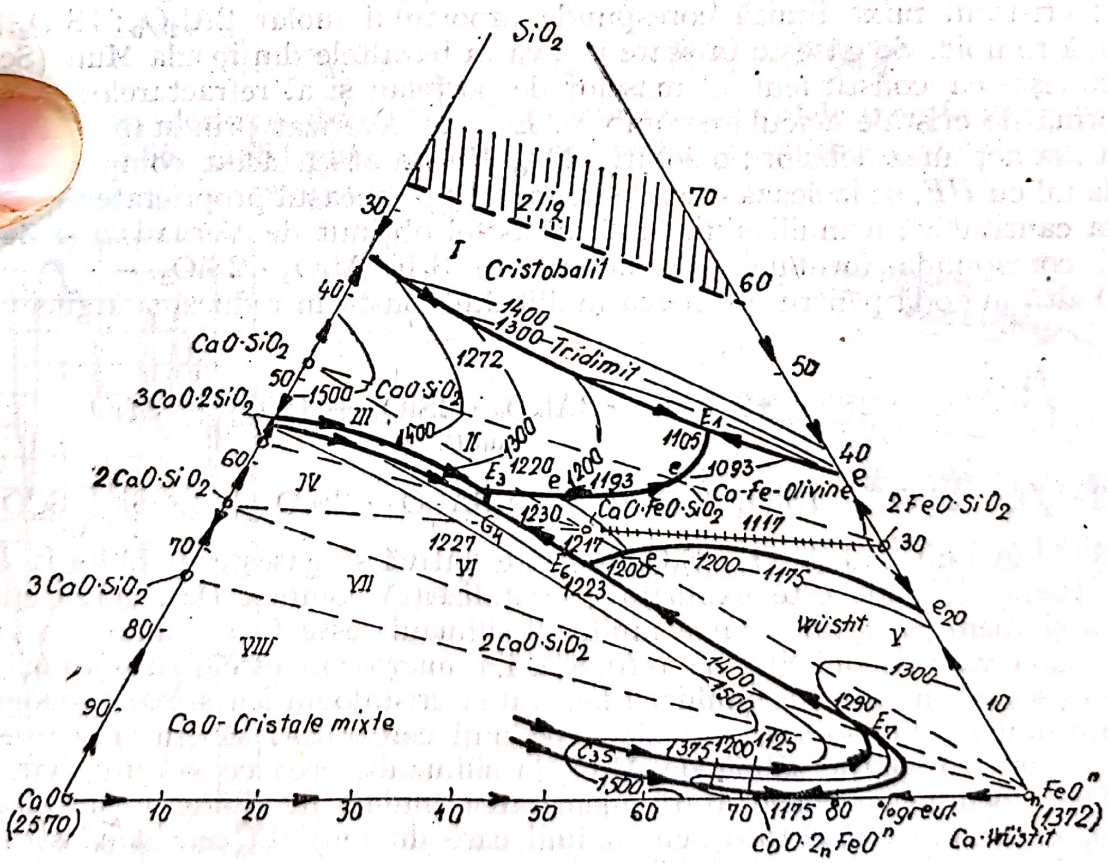


Fig. 5.83. Sistemul CaO—FeO—SiO_2. Bowen, Schairer, Posnjak [187].Allen, C., Snow [260].

Subsistemul I este un sistem ternar elementar cu un eutectic e_1.

Subsistemul II este un sistem ternar cu izomorfie completă în cadrul unui sistem binar, după tipul discutat în cazul din fig. 4.76; nu are un eutectic, ci o curbă limită. Masele din acest sistem au drept componenți de paragenează olivina + wollastonitul. Subsistemele III și IV alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar (C_3S_2) incongruent, avînd izomorfie parțială.

Subsistemul V este un sistem ternar cu izomorfie completă în cadrul unui sistem binar, după tipul discutat în cazul din fig. 4.76; nu are eutectic, ci o curbă limită e_2. Subsistemul VI este un sistem ternar elementar cu eutectic propriu e_6.

5.7. *SISTEMELE OXIDICE DE ALUMINOSILICAȚI. ALUMINOSILICAȚII DE ALUMINIU*

5.7.1. SISTEMUL $Al_2O_3 - SiO_2$

Aluminosilicații de aluminiu cunoscuți sînt:

Mullitul $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ este incongruent, disociindu-se la 1810°C, în $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \overset{1810°C}{\rightleftharpoons} Al_2O_3 + liq\ g_2$.

Unii autori (Toropov și Galachov) aduc argumente că, mullitul este compus congruent, ceea ce este încă controversat; de aceea în cele ce urmează îl vom considera drept compus incongruent. Formează o serie izomorfă, adiționînd Al_2O_3; cristalul mixt limită corespunde raportului molar $2Al_2O_3 : 1SiO_2$. Cristalizează rombic. Se găsește în stare nativă în bazaltele din insula Mull (Scoția). Se întîlnește ca constituent al maselor de porțelan și al refractarelor argiloase, sub formă de cristale aciculare rombice. Este caracterizat prin stabilitate foarte ridicată la acțiunea acizilor; o soluție 20% *HF* nu atacă acest compus. Atacînd porțelanul cu *HF*, se izolează cristale de mullit; pe această proprietate se bazează analiza cantitativă a mullitului. Mullitul astfel obținut de Vernadski și Zemiatcenski corespunde formulei stoechiometrice $3{,}16\ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

O altă metodă pentru obținerea mullitului constă în reducerea argilei cu fier topit.

$$\underset{\text{caolinit}}{3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)} \rightarrow \underset{\text{mullit}}{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 4SiO_2 + 6H_2O$$

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + Fe + 8C \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4FeSi + 8CO$$

Silimanitul $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ în stare nativă se găsește în India la Pipra-Reva (Bengal), unde este exploatat; cristalizează rombic. Deosebirea cristalografică și roentgenografică între mullit și silimanit este foarte mică; în tabelul 5.3. se dau valorile indicilor de refracție. La microscop este foarte dificil să se deosebească silimanitul de mullit. Identitatea cristalografică și roentgenografică a mullitului și silimanitului au făcut pe unii cercetători să emită părerea că, mullitul ar fi o soluție solidă de Al_2O_3 în silimanit, ceea ce s-a infirmat.

Deși roentgenogramele arată identitatea liniilor de difracție ale silimanitului și mullitului, există totuși cîteva linii care diferențiază cele două structuri. În roentgenograma silimanitului făcută pe probe încălzite la temperatură înaltă,

Scanned with OKEN Scanner

apar liniile caracteristice cristobalitului, alături de cele ale mullitului ceea ce indică descompunerea silimanitului în mullit și cristobalit. Studiul structural a arătat același habitus și aceleași dimensiuni pentru rețelele celor două minerale. Structura silimanitului este pseudotetragonală cu simetrie rombică, în care scheletul de bază este alcătuit din lanțuri de octaedre $[AlO_6]$ în direcția axei c. Aceste lanțuri sînt legate prin tetraedre de $[SiO_4]$ și $[AlO_4]$. În poliedrul elementar sînt patru molecule de silimanit $Al_8Si_4O_{20}$. Substituirea grupelor $[SiO_4]$ prin grupe $[AlO_4]$ este posibilă, și duce la structura mullitului; la silimanit structura satisface regula valențelor, pe cînd la mullit corelarea structurii cu valențele lasă încă probleme insuficient clarificate. Unii cercetători consideră mullitul ca un caz de structură cu „defecte"; topirea incongruentă este o consecință a acestui fapt.

Identificarea silimanitului și a mullitului se face foarte bine prin spectroscopie în infraroșu, ceea ce pe alte căi nu s-a putut realiza. Spectrogramele sînt redate în fig. 5.84 [261, 263].

A n d a l u z i t u l $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ este un mineral natural, care cristalizează tot rombic. Zăcăminte importante sînt la Semiz-Bugu în U.R.S.S., la Ac. Tlaș și Bes Cacu în Asia Centrală.

D i s t e n u l (C i a n i t u l) $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ este un mineral care cristalizează triclinic. Zăcăminte importante însoțesc pe cele de corindon în Ural în peninsula Colsk, Ceanîtsk (Iacuția) etc.

Deosebirea structurală între aceste minerale este relativ mică. Proprietățile optice sînt arătate în tabelul 5.3. Solubilitatea acestor minerale în soluție 10% *HF* este diferită și anume: distenul este cel mai solubil, andaluzitul mai greu solubil, silimanitul cel mai greu solubil. Aceasta arată că, distenul este forma cea mai instabilă. Căldura de dizolvare în acid fluorhidric este diferită. Prin încălzire, silimanitul, andaluzitul și distenul se descompun înainte de topire în mullit și SiO_2 liber (cristobalit).

$$3(Al_2O_3 \cdot SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$$

Descompunerea decurge diferit la fiecare dintre mineralele menționate. Analiza termică (fig. 5.85) [188] pune în evidență efectele exoterme, care se manifestă cu intensități și la temperaturi diferite.

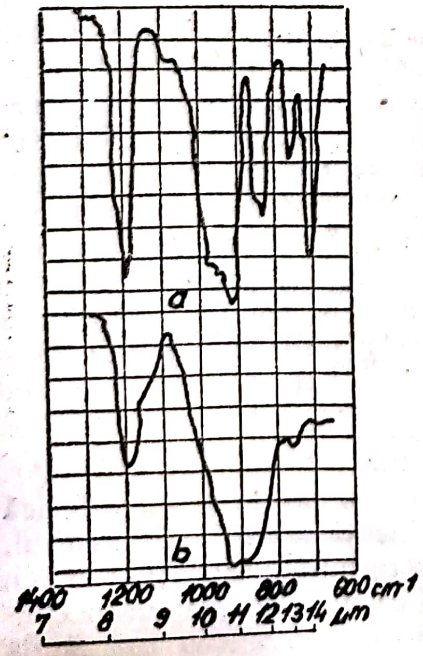


Fig. 5.84. Spectre de absorbție în infraroșu. Silimanit (a); mullit (b). Tarte [261]; Wiegmann [263].

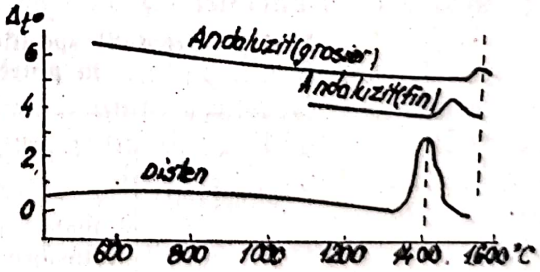


Fig. 5.85. Efectul termic la mullitizarea andaluzitului și distenului. Greig [188].

Silimanitul se descompune cel mai greu la 1600°C. Transformarea se produce în întreaga masă a cristalului, iar cristalele de mullit, nou formate, se dispun paralel cu orientarea cristalului inițial de silimanit.

Tabelul 5.3

Proprietățile optice ale aluminosilicaților de aluminiu

Mineralul	Sistemul de cristalizare	Densitatea	Indice de refracție			Căldura de dizolvare în *HF*, kcal/mol
			n_C	n_M	n_P	
Mullit	rombic	3,00	1,654	1,644	1,642	—
Silimanit	rombic	3,23—3,25	1,677	1,658	1,657	83,48
Andaluzit	rombic	3,1—3,29	1,639	1,632	1,629	90,1
Disten (cianit)	triclinic	3,6	1,728	1,722	1,713	89,7

Andaluzitul începe să se mullitizeze la 1400°C și reacția devine intensă la 1550°C. Transformarea are loc la suprafața cristalului inițial. Orientarea cristalelor aciculare de mullit este paralelă cu cea a cristalului inițial.

Distenul începe descompunerea la 1200°C și reacția este intensă la 1360°C. Produsul mullitizat are un aspect fibros; transformarea se face pe suprafața cristalului inițial; cristalele aciculare de mullit, nou formate, se orientează perpendicular pe suprafața cristalului de disten. Aceasta face ca descompunerea să fie însoțită de o creștere apreciabilă a volumului (peste 14%). De aceea, distenul este mai puțin indicat ca materie primă la fabricarea silicaților tehnici, el necesită o ardere prealabilă.

Procesul de mullitizare a aluminosilicaților de aluminiu fiind însoțit de o creștere de volum, duce implicit la micșorarea greutății specifice; valorile respective, înainte și după transformare se pot urmări în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4

Variația greutății specifice a aluminosilicaților de aluminiu în procesul de mullitizare

Mineralul	Greutatea specifică		Creșterea volumului %
	înainte de transformare	după transformare	
Silimanit	3,23	2,92	circa 8
Andaluzit	3,29	3,2	circa 3
Disten	3,59	3,09	peste 14

Mullitul este compusul stabil la temperaturi înalte și presiune atmosferică normală și se găsește ca constituent în masele de silicați tehnici. Silimanitul, andaluzitul și distenul nu apar ca compuși de echilibru termic în silicații tehnici, care se ard la presiune atmosferică. Ei au importanță ca materie primă cu conținut ridicat de Al_2O_3 deosebit de valoroasă.

Scanned with OKEN Scanner

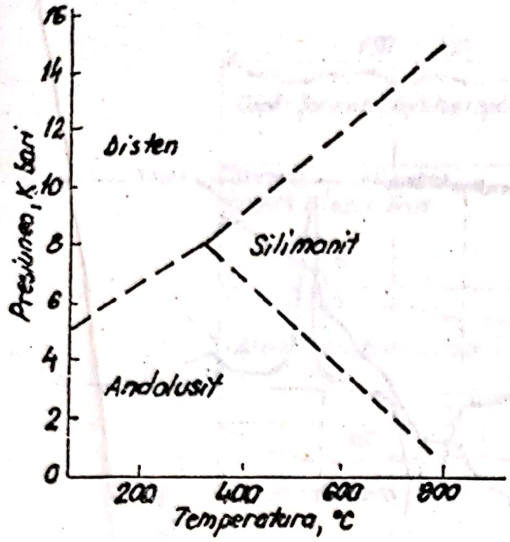


Fig. 5.86. Diagrama de stare temperatură-presiune a aluminosilicaților de aluminiu. Silimanit, andaluzit și disten.

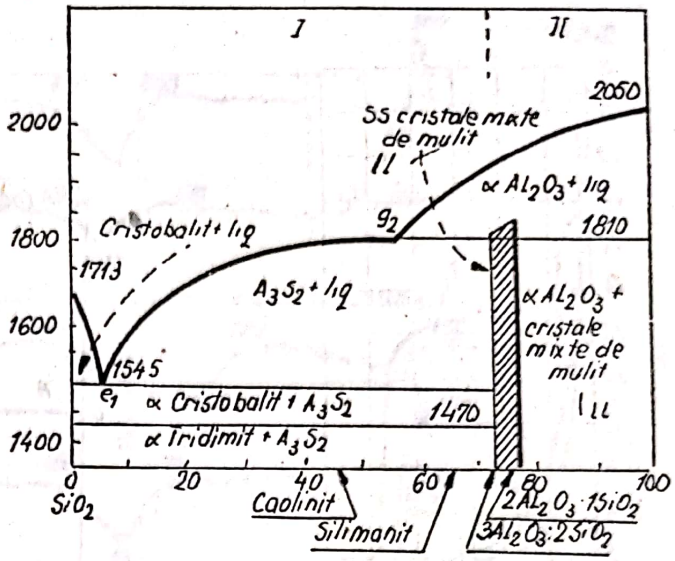


Fig. 5.87. Sistemul SiO_2—Al_2O_3. Bowen, Greig [189].

Studii recente au arătat că, silimanitul, andaluzitul și distenul sînt stări polimorfe de presiune înaltă. Diagrama de echilibru temperatură—presiune este redată în fig. 5.86.

Sistemul Al_2O_3—SiO_2. Relațiile de echilibru termic în cadrul acestui sistem îl împart în două subsisteme binare (fig. 5.87) [189]. Subsistemul I are un eutectic binar e_1, de compoziție 94,5% SiO_2 + 5,5% Al_2O_3, cu punct de topire la 1545°C. Constituenții maselor cuprinse în acest subsistem sînt mullitul și SiO_2 liber; acesta din urmă avînd transformări polimorfe în stare solidă face ca stabilitatea termică a maselor din subsistemul I să fie cu atît mai slabă, cu cît conținutul lor de SiO_2 liber este mai mare. Subsistemul II este un sistem binar cu izomorfie parțială de $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ care adiționează Al_2O_3 pînă la limita molară $2Al_2O_3 : 1SiO_2$. Componenții maselor din acest subsistem sînt cristale mixte de mullit și $+\alpha$—Al_2O_3, ambii fiind lipsiți de transformări polimorfe, se deduce stabilitatea lor termică (șoc termic).

Rolul fondant al Al_2O_3 în proporție redusă, rezultat din diagramă, are o deosebită importanță în cazul refractarelor silica, unde cantități mici de Al_2O_3 (sub 5,5%) pot scădea punctul de topire al cuarțului de la 1713°C la 1545°C. În proporții mari, Al_2O_3 este un refractar față de silice; astfel la argile, refractaritatea este cu atît mai ridicată, cu cît conținutul lor în Al_2O_3 este mai mare. Adaosuri artificiale de Al_2O_3 la argilele refractare conduc la superrefractarele mullitice; cu cît conținutul de mullit este mai mare, cu atît refractaritatea, stabilitatea termică și rezistența la agresivitatea topiturilor este mai bună. Mullitul este unul din constituenții cei mai valoroși ai maselor de silicați tehnici.

5.7.2. REACȚIILE LA ARDEREA CAOLINULUI ȘI ARGILELOR

Caolinitul este un hidrosilicat de aluminiu $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ reacțiile sale la ardere pot fi discutate în cadrul acestui sistem.

D e s h i d r a t a r e a. După felul legăturilor grupelor OH^- în rețeaua cristalină, apa este cedată la temperatură mai scăzută sau mai ridicată. Rețeaua

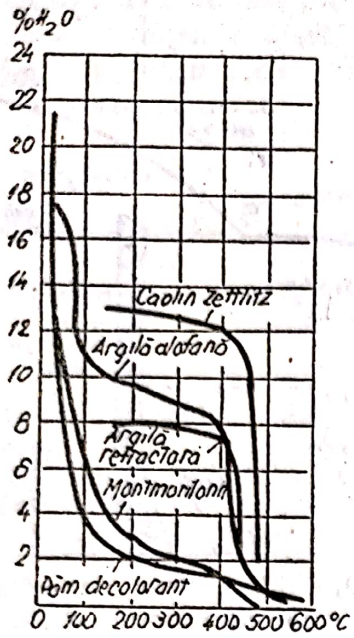


Fig. 5.88. Curbele de deshidratare la argile. Endell, Hoffmann, Willm [190].

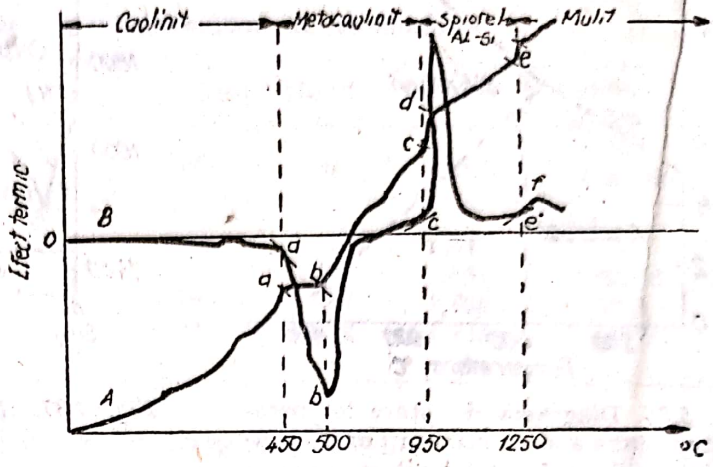


Fig. 5.89. Analiza termică la caolinit. Neumann, Kober, Keppeler [191].

caolinitului cedează brusc apa la o temperatură de circa 450°C. Montmorillonitul cedează gradat apa, începînd de la temperaturi joase. Curbele termogravimetrice, de deshidratare pentru caolinit, montmorillonit, argilă refractară etc sînt redate comparativ în fig. 5.88 [190].

Analiza termică. În diagrama analizei termice a caolinului (fig. 5.89) [191], curba A arată un palier la 450°C (efect endotermic) și un salt (efect exotermic) la 900°C. Aceleași efecte termice se găsesc și pe curba analizei termice diferențiale B.

Efectul endotermic la 450°C dovedește desfacerea rețelei cristaline a caolinitului. Efectul exotermic la 950°C pune în evidență agregarea unei noi rețele cristaline.

Continuînd încălzirea caolinului, apare un al treilea efect exoterm de 1250—1300°C, atribuit agregării unei alte rețele cristaline.

După cercetările noastre, sînt redate analizele termice la principalele caolinuri și argile românești (fig. 5.90) [192]; la unele argile, efectele termice pronunțate demonstrează caracterul caolinitic; la altele, efectele termice mai slabe sau nule arată că acele argile nu au natură caolinitică.

Solubilitatea în HCl. Pentru a se preciza natura chimică a substanței care rămîne după deshidratarea argilei, s-a studiat solubilitatea argilei calcinate la diferite temperaturi, într-o soluție de 6% HCl (fig. 5.91) [191]. Solubilitatea Al_2O_3 din caolinul calcinat pînă la 450°C este foarte mică; solubilitatea Al_2O_3 devine totală pentru caolinul calcinat între 450 și 900°C; solubilitatea Al_2O_3 din caolinul calcinat la peste 900°C este nulă. În tabelul 5.5., care cuprinde datele numerice ale studiului, se vede că, valoarea raportului molar între Al_2O_3 dizolvat și apa pierdută este independentă de temperatură, fiind practic 2. Din punct de vedere cristalo-chimic aceasta arată că Al_2O_3 se dizolvă progresiv în HCl pe măsura îndepărtării unei proporții echivalente de apă din caolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_3 \cdot 2H_2O$). Odată cu îndepărtarea oxidrililor din rețeaua cristalină, aceasta devine vulnerabilă și este atacată de HCl. Faptul că, caoli-

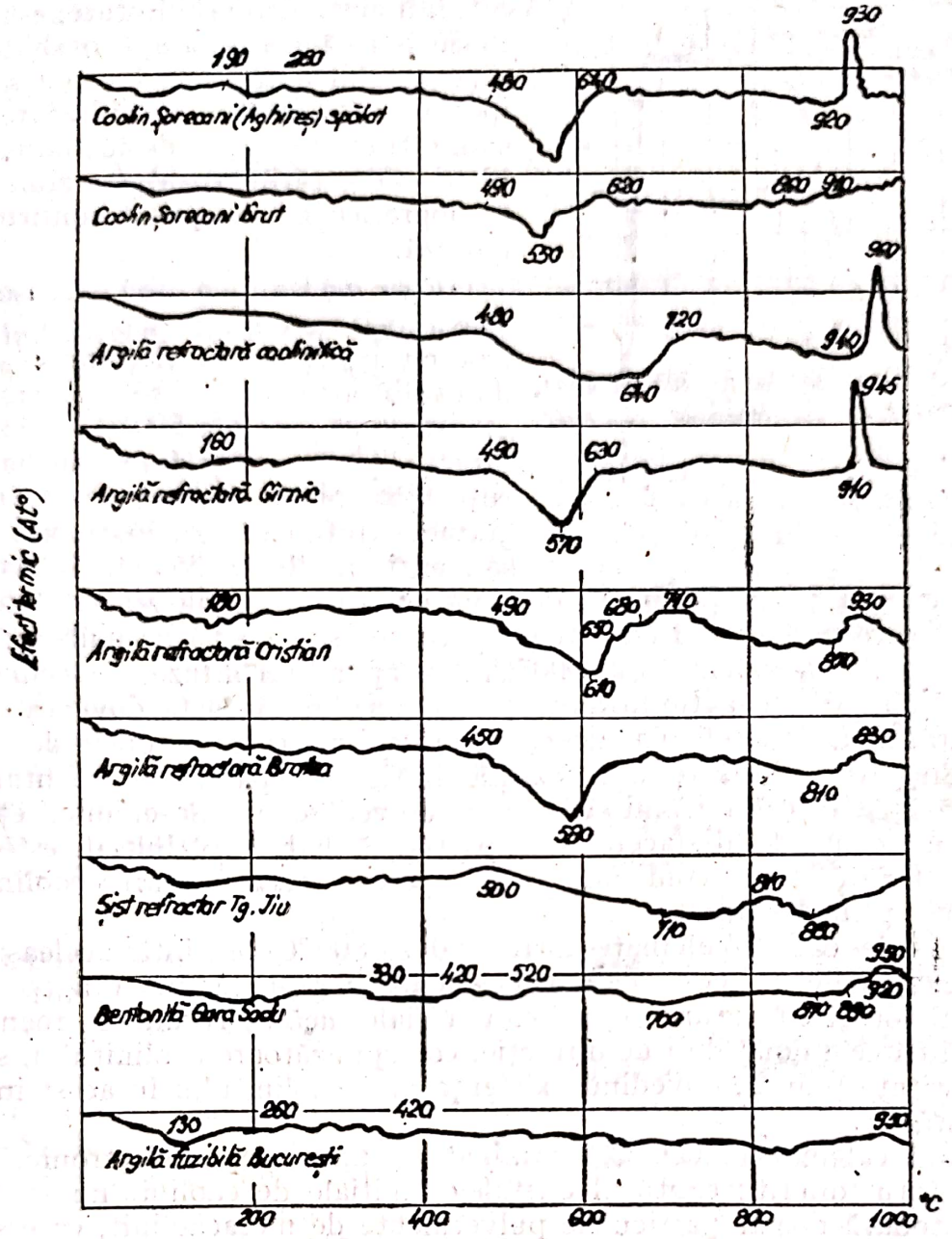


Fig. 5.90. Analizele termice la principalele caolinuri și argile românești. Solacolu, Zervudis [192].

Tabelul 5.5

Valoarea raportului molar Al_2O_3/H_2O funcție de temperatură, la deshidratarea caolinitului

Temperatura, °C	300	400	500	600	700	800
Durata de calcinare ore	1	1	3	1	1	1
Apa pierdută, %	0,72	0,67	10,77	10,94	11,92	12,99
Al_2O_3 dizolvat în HCl diluat, %	2,12	2,08	28,80	28,46	32,30	34,66
Raportul molar: Al_2O_3 dizolvat H_2O pierdere	1/1,91	1/2,03	1/2,12	1/2,14	1/2,06	1/2,12

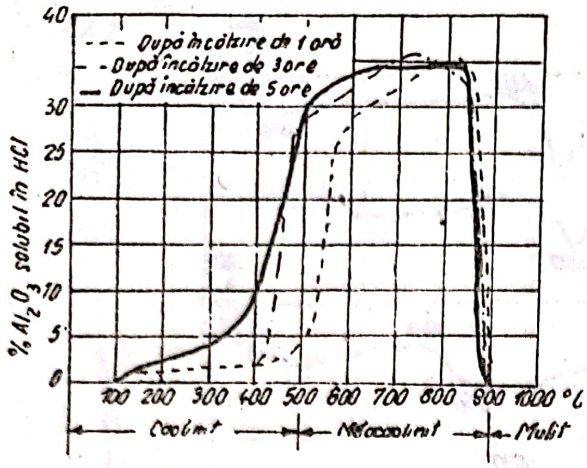


Fig. 5.97. Solubilitatea Al_2O_3 din caolinit în HCl, în raport cu temperatura de calcinare. Neumann, Kober [191].

nitul, înainte de deshidratare, este insolubil în HCl și că numai după deshidratare devine solubil a făcut la început să se emită ipoteza că, odată cu deshidratarea, rețeaua caolinitului se rupe, desfăcîndu-se în oxizi liberi. Cercetările roentgenografice și electronografice nu au putut confirma această ipoteză.

Cercetarea electronografică și roentgenografică. Analiza cu microscopul electronic a probelor de caolin arse la diverse temperaturi a demonstrat că, pînă la 500 °C cristalele rămîn intacte, păstrîndu-și forma inițială de plăcuțe hexagonale; de asemenea, roentgenogramele arată că la calcinare, pînă la 500 °C, se mențin liniile de difracție inițiale ale caolinitului. Numai peste 500 °C se observă clivajul și exfolierea cristalelor hexagonale, din care se desprind numeroase particule sub formă de pulbere. În roentgenograma probelor calcinate la 500 °C, deși apar linii difuze, se recunosc totuși două din liniile de difracție inițiale ale caolinitului. Aceasta dovedește că odată cu deshidratarea, deși rețeaua începe să se desfacă, totuși grupele de atomi desprinse și în parte deplasate din pozițiile inițiale își păstrează orientarea corespunzătoare rețelei caolinitului. Din punct de vedere cristalo-chimic, rețeaua care prezintă un început de desfacere, dar păstrează habitusul inițial, este o „metastructură"; se confirmă astfel ipoteza transformării caolinitului în metacaolinit prin deshidratare.

Probele de caolin calcinate între 600 și 800 °C prezintă aceleași plăci de cristale hexagonale din ce în ce mai desfăcute și pulbere fină din ce în ce mai abundentă, totuși contururile cristalelor inițiale încă se recunosc; roentgenogramele arată că cele două linii de difracție, corespunzătoare caolinitului, se mențin cu o intensitate redusă, dovedind existența metacaolinitului în acest interval de temperatură.

Caolinul calcinat la 950 °C, examinat cu microscopul electronic, arată un aspect cu totul diferit; conturul cristalelor inițiale de caolinit nu se mai recunoaște; totodată dispar particulele pulverulente de metacaolinit, care s-au adunat, formînd un cristal nou. Fenomenul reprezintă o regrupare cristalo-chimică, corespunzînd unei sinteze, care are loc pe seama particulelor pulverulente de metacaolinit. Caolinul calcinat la 1100—1200 °C arată continuarea recristalizării; noile cristale capătă dimensiuni din ce în ce mai mari, ajungînd la 1—2 μm. La această temperatură avînd loc un puternic proces de mullitizare, roentgenograma cuprinde linii de difracție ale mullitului; se recunosc și unele linii de difracție corespunzînd cristobalitului.

În ceea ce privește formarea compușilor în reacția de deshidratare a caolinitului au fost emise următoarele ipoteze:

Ipoteza disociației în oxizi liberi la 450 °C. S-a susținut că, prin deshidratare, caolinitul se descompune în oxizi liberi

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{450-500°C} Al_2O_3 + 2SiO_2 + H_2O$$

Această ipoteză nu este confirmată de cercetările mai noi; roentgenografic nu se identifică prezența oxizilor liberi.

Scanned with OKEN Scanner

Ipoteza formării metacaolinitului la 450°C. Prin deshidratare, rezultă metacaolinitul care structural păstrează, în oarecare măsură, aranjamentul rețelei inițiale a caolinitului

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{450°C} \underset{\text{metacaolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 2H_2O$$

În ceea ce privește reacția exotermă la 950°C au fost emise mai multe ipoteze, dintre care amintim ipoteza formării mullitului și ipoteza formării $\gamma-Al_2O_3$.

În adevăr, în roentgenogramele unor caolinuri încălzite lent la 850—900°C și menținute la această temperatură un timp îndelungat apar linii de difracție caracteristice $\gamma-Al_2O_3$. Aceste linii dispar prin încălzirea la 1000°C, temperatură la care apar liniile de difracție corespunzătoare mullitului. Dacă proba de caolin este încălzită repede la 900°C, în roentgenogramă nu se mai găsesc liniile $\gamma-Al_2O_3$. Aceasta pare să confirme ipoteza care susține că la 900°C rețeaua metacaolinitului este atît de destrămată, încît pentru un scurt timp Al_2O_3 liber este în stare amorfă, apoi el recristalizează în $\gamma-Al_2O_3$.

Totuși dovezile referitoare la existența oxizilor liberi amorfi într-un domeniu restrîns de temperatură, nu sînt suficiente și această ipoteză este îndoielnică.

Ipoteza formării spinelului Al—Si la 900°C este recent argumentată prin studii de structură de înaltă precizie (roentgenografia pe cristale unice orientate). S-a stabilit formarea din metacaolinit a unei noi rețele spinelice, dovedindu-se că se referă la o structură de $\gamma-Al_2O_3$ cu adiție de SiO_2; faza spinel are compoziția $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Schematic, reacția sub aspect cristalochimic: caolinit → metacaolinit → spinel Al—Si este redată în fig. 5.92.

Formarea mullitului la 1250°C. În ceea ce privește reacția exotermă la 1250°C ea corespunde formării mullitului și cristobalitului din spinelul Al—Si, dovezile roentgenografice nefiind discutabile.

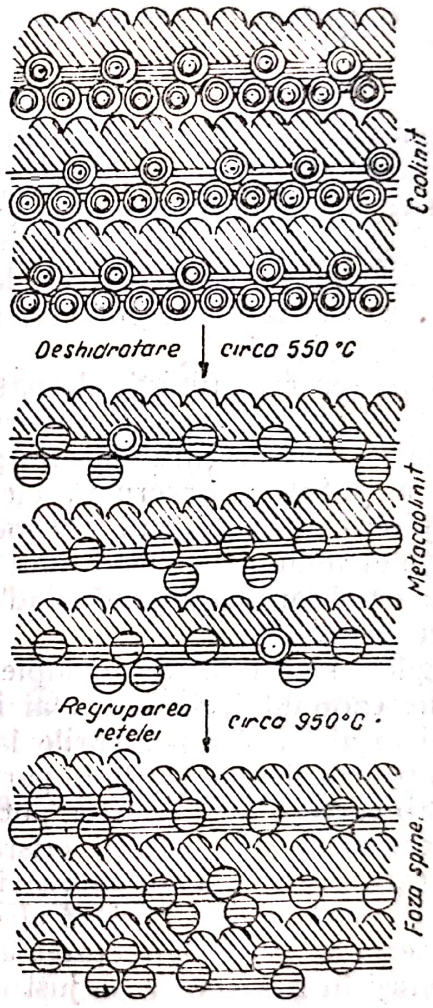
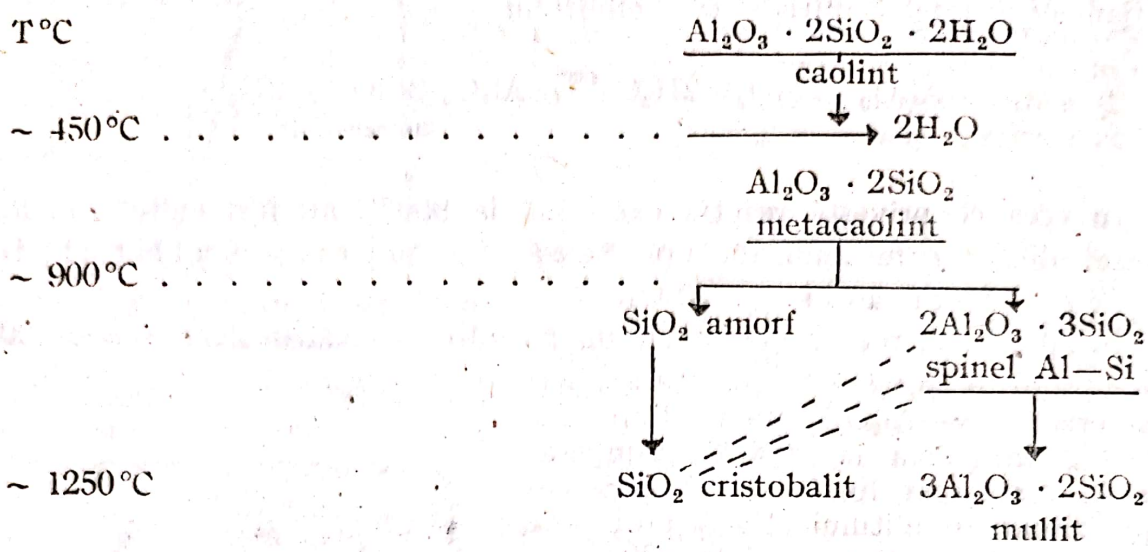


Fig. 5.92. Schema mecanismului reacțiilor termice ale caolinitului:

În lumina acestor cercetări, reacţiile la arderea argilelor decurg după următoarea schemă:



Apariţia fazei lichide — Vitrifierea. La un caolin foarte pur, apariţia fazei lichide are loc la temperatură înaltă, prin topirea la 1545 °C a eutecticului e_1 din sistemul Al_2O_3—SiO_2. Deoarece însă caolinurile conţin impurităţi de diverşi oxizi alcalini, alcalino-pămîntoşi etc., aceştia intră în topire eutectică cu SiO_2 liber, dînd topituri la temperaturi mai joase; în cazul acesta faza lichidă este formată din eutecticele sistemelor M_2O—SiO_2, respectiv, MO—SiO_2 studiate anterior.

Vitrifierea este funcţie de natura şi cantitatea oxizilor fondanţi prezenţi în caolinuri şi argile; aceştia determină cantitatea de fază lichidă capabilă a se forma la o temperatură dată. Apariţia unor topituri chiar la temperatura de 1000 °C a putut fi observată cu microscopul electronic.

Topirea caolinului pur are loc la 1750 °C; refractaritatea argilelor scade cu cît conţinutul în Al_2O_3 este mai mic şi conţinutul de SiO_2 mai ridicat; conţinutul de oxizi fondanţi, producînd topituri eutectice, coboară de asemenea refractaritatea argilelor.

Argilele sînt minerale complexe de compoziţie variabilă; reacţiile şi transformările caolinului, expuse mai înainte, nu se regăsesc întocmai la toate caolinele şi argilele. Temperaturile la care au loc reacţiile nu sînt puncte fixe, ci variază pentru fiecare argilă în parte. Efectele termice diferă ca intensitate, uneori fiind slab perceptibile. Acestea pot fi uşor înţelese privind reacţiile, atît calitativ cît şi cantitativ, ca reacţii cristalochimice legate de structură.

Pentru exemplificare se va cita cazul unei argile refractare cu conţinut de alcalii. Această argilă prezintă efectul endoterm la 550 °C şi este lipsită de efectul exoterm la 950 °C. Cercetarea atentă a acestei argile a arătat că, ionii alcalini sînt incluşi în reţea, ceea ce justifică rolul de mineralizator al acestora.

5.7.3. HIDROSILICAŢII DE ALUMINIU — ARGILELE

În natură se întîlneşte un mare număr de tipuri de hidrosilicaţi de aluminiu, rezultaţi din dezagregarea şi hidratarea aluminosilicaţilor din rocile primare (eruptive). Condiţiile în care au luat naştere hidrosilicaţii de aluminiu sînt foarte

Scanned with OKEN Scanner

variate, şi de aceea şi compoziţia lor chimică este destul de variată. Formula generală a hidrosilicaţilor de aluminiu este: $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$; valorile molare m şi n pentru un mare număr de minerale argiloase sînt: $m = 0{,}3 \ldots 8$ şi $n = 0{,}5 \ldots 9$.

Varietăţile mineralogice sînt foarte numeroase, iar denumirile mineralelor nu dau totdeauna o indicaţie asupra compoziţiei. O clasificare din punct de vedere structural, care la rîndul său să fie pusă în legătură cu proprietăţile argilelor este mult mai utilă, însă cercetările sub acest aspect sînt departe de a fi complete. De aceea, încadrarea precisă a hidrosilicaţilor de aluminiu şi a argilelor în cadrul sistemului $H_2O—Al_2O_3—SiO_2$ nu este posibilă.

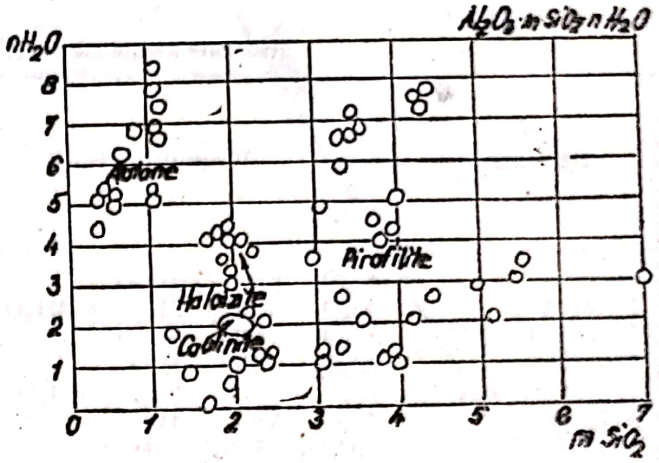


Fig. 5.93. Minerale argiloase naturale în cadrul sistemului $H_2O—Al_2O_3—SiO_2$. Le Chatelier [193]; Rinne [194]; Ross, Kerr [195]; Noll [196]; Mehmel [197]; Correns [198].

S-a propus o clasificare în grupe mari, după compoziţia chimică, astfel: grupa alofanelor, grupa caolinitelor, grupa haloizitelor, grupa pirofilitelor (din care fac parte montmorillonitele, bentonitele, agalmatolitele, beidelitele etc). Limitele în care variază compoziţia chimică a acestor grupe de minerale pot fi deduse din diagrama din fig. 5.93 [193—198]. În tabelul 6 se indică o serie de hidrosilicaţi de aluminiu.

Uneori, natura geologică a caolinelor şi argilelor poate caracteriza în parte proprietăţile generale ale acestora. Astfel, sînt caolinuri: feldspatice, provenite din hidratarea rocilor eruptive acide: granit, gnais etc.; pegmatitice, din pegmatit, aplit etc; andezitice, din andezite, porfire, gabrou etc.

Caolinizarea rocilor cu conţinut de feldspat s-a produs sub acţiunea apei, oxigenului, CO_2, acizilor humici etc. Rolul CO_2 este important, întrucît fiind un acid slab, dizolvă alcaliile, fără să intervină asupra legăturilor dintre Al_2O_3 şi SiO_2.

$$\underset{\text{feldspat}}{Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} + CO_2 + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{caolinit}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O} + Na_2CO_3 + 4SiO_2$$

Alteori argila are un caracter pronunţat micaceu; caolinizarea s-a făcut după relaţia:

$$\underset{\text{mică}}{Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O} + 4H_2O + CO_2 \rightarrow 3(\underset{\text{illite}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}) + Na_2CO_3$$

acestea sînt argilele illitice şi caolinurile sericitice, care reprezintă o mică hidratată, în care plăcuţele de mică şi cele de caolin sînt întrepătrunse intim. Un exemplu de caolin sericitic incomplet caolinizat este caolinul chinezesc de la Petuntse, care după 30—100 ani de macerare poate ajunge la o caolinizare completă.

În sfîrşit, se întîlnesc minerale argiloase formate prin precipitarea solurilor coloide de silice şi alumină din apele termale. În acest caz, hidrosilicaţii de aluminiu au un caracter mai mult coloid şi criptocristalin.

Tabelul 5.6

Minerale argiloase — Hidrosilicaţi de aluminiu

Denumirea	Formula chimică	Compoziţia chimică			Greutatea specifică
		SiO_2 %	Al_2O_3 %	H_2O %	
Caolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	46,6	39,5	13,9	2,2—2,6
Haloizit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$	43,5	36,9	19,6	2,0—2,2
Newtonit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 5H_2O$	38,5	32,7	28,8	2,37
Pirofilit	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	66,7	28,3	5,0	2,8—2,9
Montmorillonit	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$	49,3	21,0	29,7	
Beidelit	$Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$	50,9	28,8	20,3	
Levierit	$2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$	50,8	34,1	15,1	2,3—2,4
Alofan	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$	23,8	39,5	36,7	1,85—1,89
Folerit	$2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$	39,3	45,0	15,7	
Colirit	$2Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 9H_2O$	14,2	47,8	38,0	
Schröterit	$8Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 30H_2O$	11,7	53,1	35,2	1,95—2,05

Caolinurile din zăcămintele primare, în contact direct cu roca-mamă, sînt argile cu un caracter caolinitic pronunţat, întrucît, în afară de resturile de rocă-mamă, materialul argilos separat prin spălare este destul de pur. Argilele plastice sînt în general amestecuri de hidrosilicaţi de aluminiu de diferite forme, în amestec intim cu pulberi fine de roci diverse; astfel sînt argilele comune pentru cărămidă, care au un conţinut foarte redus de caolin şi un conţinut de pulberi minerale fine din sedimente apoase sau eoliene. Pentru ceramică, cel mai mare interes îl prezintă hidrosilicaţii de aluminiu cu caracter caolinos.

5.8. *ALUMINOSILICAŢII ALCALINI*

Prin marea lor răspîndire în natură, aluminosilicaţii alcalini au deosebită importanţă în petrografie; de asemenea, în tehnică, aluminosilicaţii alcalini reprezintă sistemele de bază din care fac parte masele ceramice.

5.8.1. SISTEMUL $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$

Aluminosilicaţii de litiu. În cadrul sistemului $Li_2O—Al_2O_3—SiO_2$ sînt cunoscuţi patru compuşi ternari:

Petalitul — $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$ este incongruent în stare solidă fiind stabil numai sub 680 °C, cristalizează monoclin; nu stă în echilibru cu topiturile şi de aceea în diagrama de echilibru termic al sistemului nu apare.

Ortoclasul de litiu — $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — feldspatul de litiu, este un compus recent semnalat.

Spodumenul $Li_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, este un compus congruent cu punct de topire 1420 °C; prezintă 2 stări polimorfe β-spodumen $\overset{500°C}{\rightleftharpoons}$ α-spodumen. Forma β cristalizează monoclin, forma α tetragonal.

Eucriptitul, $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, este un compus incongruent la 1400 °C; prezintă 2 stări polimorfe β-eucriptit $\overset{972°C}{\rightleftharpoons}$ α-eucriptit. Forma β cristalizează trigonal, forma α hexagonal.

Scanned with OKEN Scanner

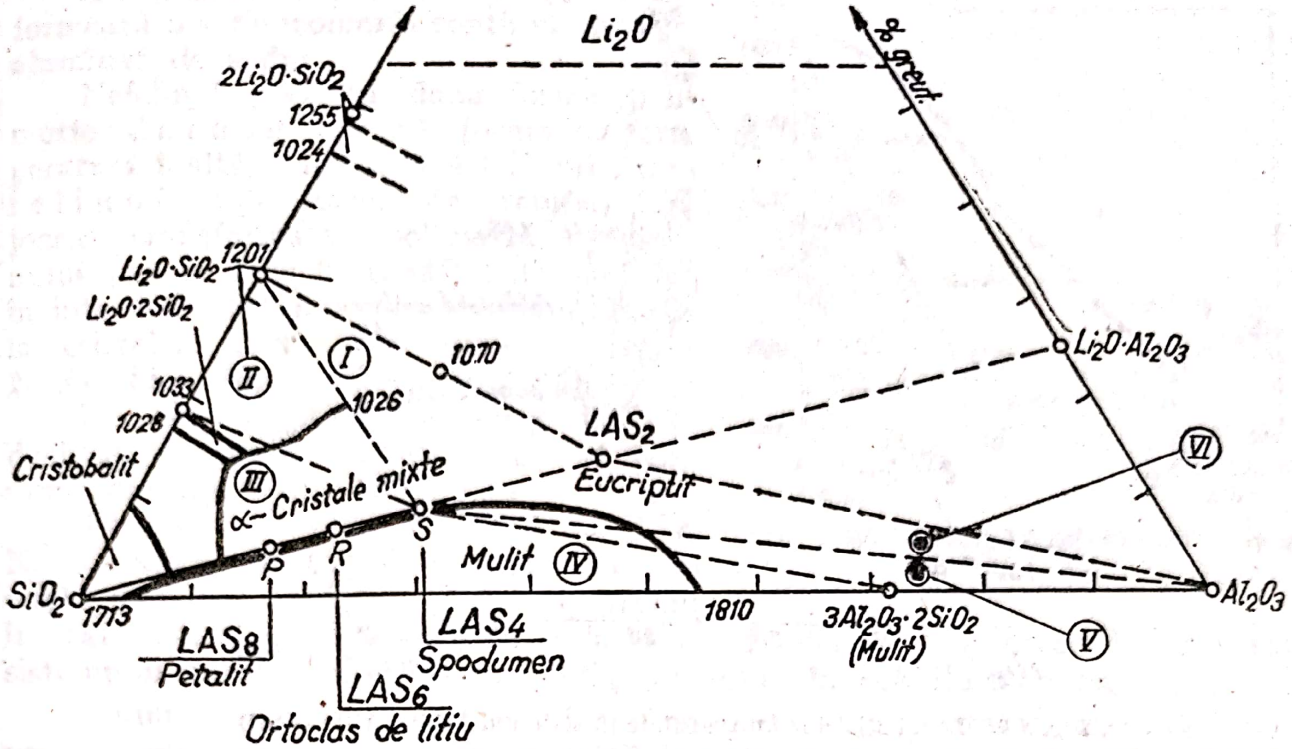


Fig. 5.94. Sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Roy, Osborn [191]; Hatche [192]; Muthy, Hummel [193]; P = Petalit LAS_8; R = Ortoclas de litiu LAS_6; S = Spodumen LAS_4; E = Eucripit LAS_2.

Sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ este numai parțial studiat (fig. 4.57 5.94) [191—193]. În porțiunea studiată, relațiile de echilibru termic împart sistemul în 6 subsisteme termice:

Subsistemul I și II alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent ($Li_2O \cdot 2SiO_2$) după tipul indicat în fig. 4.57; ascultă de eutecticul e_1, respectiv peritecticul G_2, ambele situate în subsistemul I.

Subsistemele III și IV alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) după tipul indicat în fig. 4.57; ascultă de eutecticul e_3, respectiv peritecticul G_4.

Aluminosilicații de litiu au căpătat deosebita importanță pentru masele tehnice, datorită următoarelor proprietăți:

- Mase ceramice și sticle au coeficient de dilatație foarte mic sau coeficient de dilatație negativ. Diagrama din fig. 5.95, [194] pre-

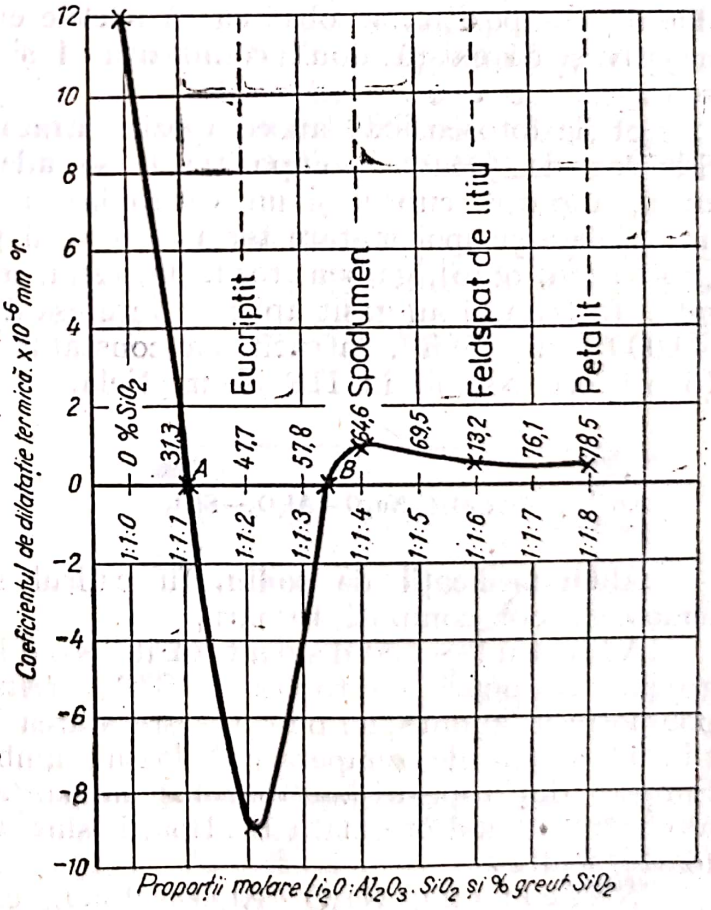


Fig. 5.95. Coeficienții de dilatație termică ai maselor din sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Mehmel [194].

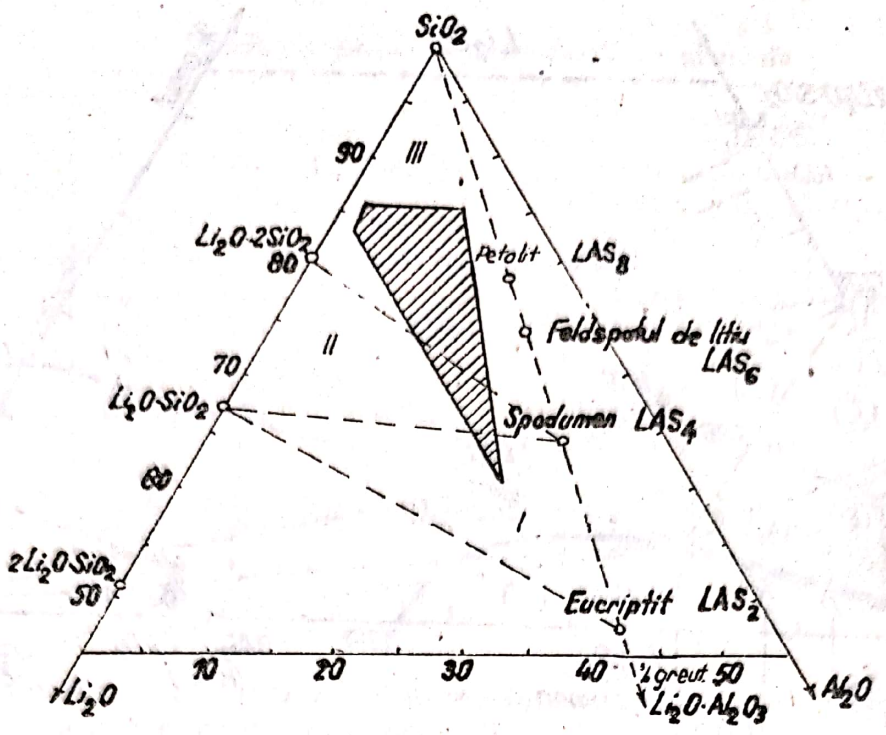


Fig. 5.96. Locul sticlelor fotosensibile în sistemul $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Stockey [195].

zintă valorile coeficienților de dilatație termică între 20 și 120°C pentru diferite compoziții; se observă că masele eucriptitice au coeficient de dilatație negativ și că există două compoziții *A* și *B* care au coeficientul de dilatație zero.

Sticle fotosensibile au compoziție arătată în diagrama din fig. 5.96 [195]. Sticlelor de această compoziție li se adaugă cantități mici de un metal ca aurul, argintul, cuprul și un sensibilizator ca SnO_2. Dacă sînt expuse în raze ultraviolete și apoi tratate termic, metalul precipită coloidal și colorează sticla în albastru, oranj, galben, roșu, purpuriu, maron, după natura metalelor adăugate. În tehnică au găsit aplicații interesante. Astfel, site coloidale ultraporoase (40.000 ochiuri/cm²), întrucît s-a constatat că faza coloidală (metalul) este de 15 ori mai solubil în HF decît sticla.

5.8.2. SISTEMUL $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Aluminosilicații de sodiu. În cadrul sistemului $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sînt cunoscuți doi compuși ternari:

Albitul — feldspatul de sodiu — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, este congruent, cu punct de topire 1118°C; cristalizează triclin. Prezintă două stări polimorfe și anume: albitul este starea de temperatură înaltă și pegmatitul starea de temperatură joasă; ambele se găsesc în rocile din natură. Sintetic din topituri s-a obținut numai albitul; pegmatitul s-a obținut din albit tratat hidrotermal. Feldspații sînt aluminosilicați alcalini cu caracter foarte acid.

Nefelinul, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, este congruent, cu punct de topire 1526°C; cristalizează hexagonal. Nefelin-albit formează o serie izomorfă discontinuă (fig. 5.97) [199].

De asemenea, nefelin — $Na_2O \cdot SiO_2$, formează o serie izomorfă continuă nefelin-aluminat de sodiu.

Nefelinul prezintă două forme polimorfe: C a r n e g i e i t u l, forma de temperatură înaltă, cristalizează triclinic; n e f e l i n u l este forma de temperatură joasă. Transformarea polimorfă a nefelinului pur se face la 1254°C; ea are loc în intervalul de temperatură 1254—1163°C la cristalele mixte din seria nefelin — $Na_2O \cdot SiO_2$ (fig. 5.97—5.98) [200].

Un detaliu privind sistemul nefelin-disilicat de sodiu este prezentat în diagrama din fig. 5.99, [200].

J a d e i t u l — L e u c i t u l s o d i c, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, s-a semnalat în unele roci din natură. Este incongruent în stare solidă, descompunîndu-se la 800°C în nefelin; de aceea în diagrama sistemului ternar $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ nu apare în echilibru cu topiturile.

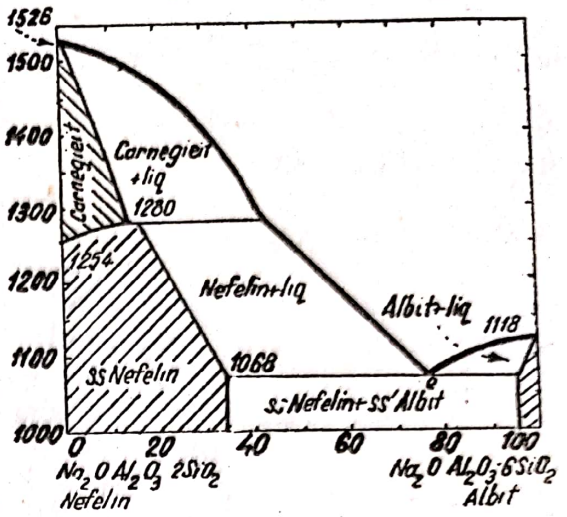


Fig. 5.97. Sistemul nefelin-albit. Greig, Barth [199].

Aluminosilicaţii de sodiu — albitul, nefelinul, carnegieitul — prezintă interes pentru geochimica rocilor eruptive; de asemenea, pentru masele ceramice din categoria porţelanului, unde feldspaţii alcalini sînt componenţi fondanţi.

Sistemul $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$. Relaţiile echilibrelor termice împarte sistemul în 11 subsisteme ternare (fig. 5.100) [201]. Majoritatea compuşilor fiind congruenţi, cele mai multe subsisteme au eutectice ternare cuprinse în interiorul lor. La interpretarea diagramei trebuie însă să se ţină seama de seriile izomorfe discontinue ale nefelinului; apar cristalele mixte nefelinice după regulile de parageneză studiate la sistemele ternare cu izomorfie parţială într-un sistem binar (fig. 4.78).

Subsistemele I şi II, cu eutecticul e_1 şi peritecticul G_2, alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent A_3S_2 după tipul indicat în fig. 4.57.

Subsistemele III, IV, V şi VI au fiecare cîte un eutectic e_3, e_4, e_5, e_6, fiind sisteme ternare elementare.

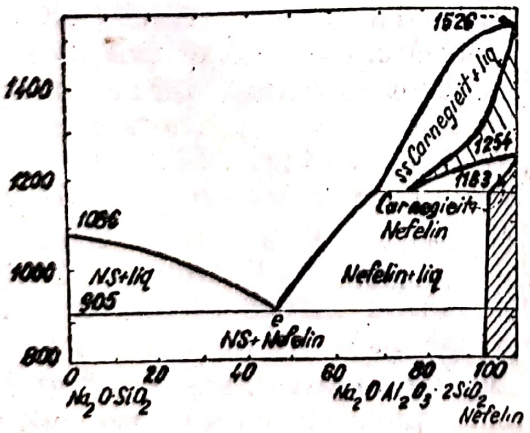


Fig. 5.98. Sistemul $Na_2O \cdot SiO_2$-nefelin. Tilley [200].

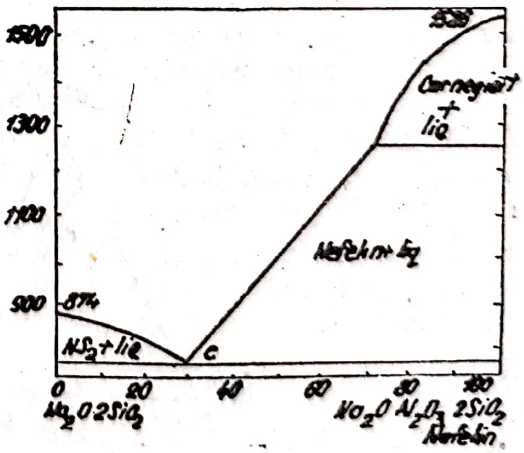


Fig. 5.99. Sistemul $Na_2O \cdot 2SiO_2$-nefelin, Tilley [200].

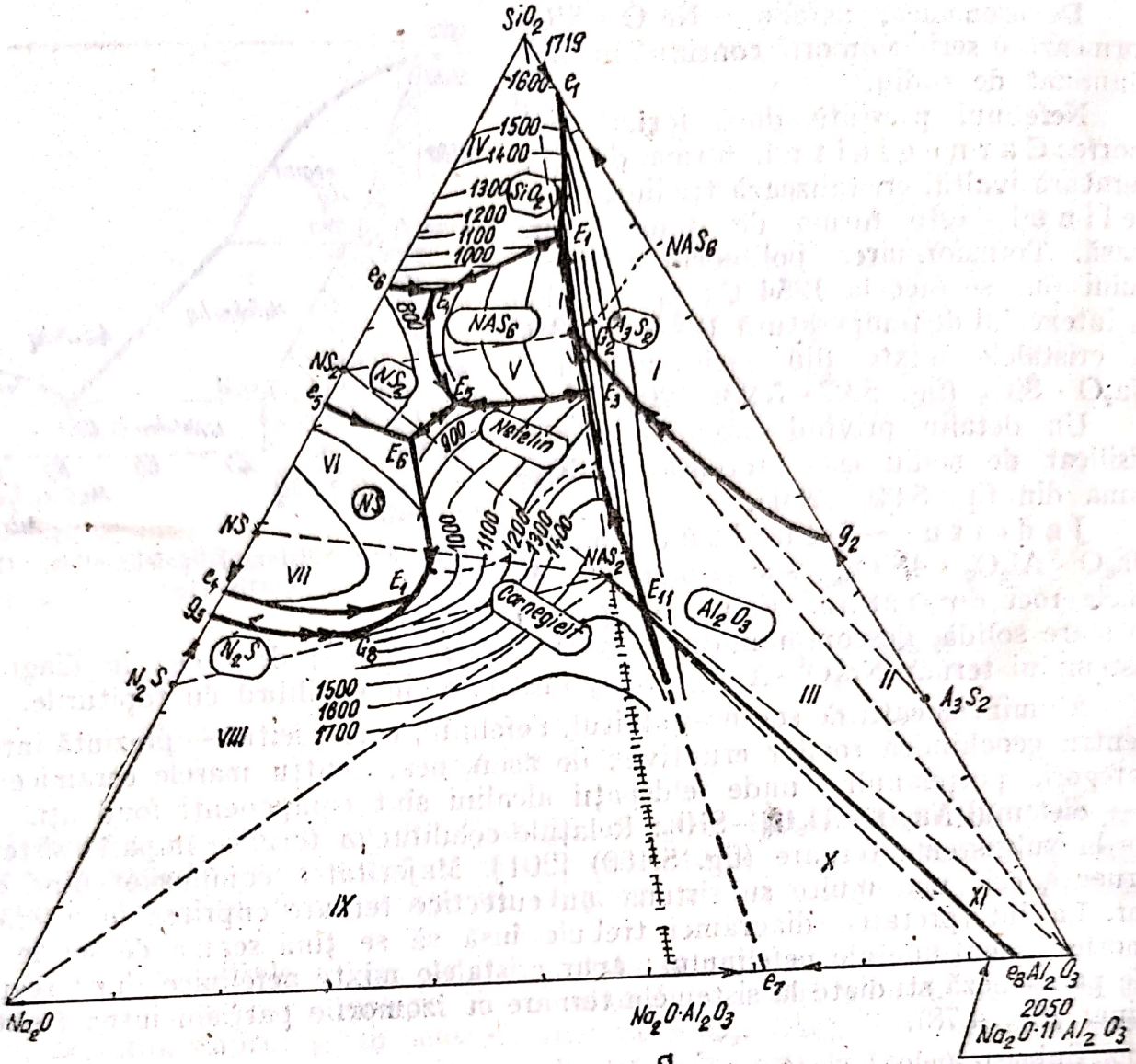


Fig. 5.100. Sistemul $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Schairer, Bowen [201].

Scanned with OKEN Scanner

Subsistemelor VII și VIII le corespunde eutecticul e_7 și peritecticul G_8, din cauza ortosilicatului N_2S care este incongruent.

Subsistemul X nu are eutectic ternar, ci o curbă limită fiind un sistem ternar cu izomorfie continuă într-un sistem binar, după tipul indicat în fig. 4.76.

Subsistemul XI este un sistem ternar elementar căruia îi corespunde eutecticul e_{11}.

Eutecticele subsistemelor acide IV și V și anume e_5 la 732°C au temperaturile de topire cele mai coborîte. Aceste eutectice au un conținut redus de Al_2O_3, de unde se deduce că alumina, în proporții mici, pînă la circa 5—6% este un slab fondant față de topiturile silico-sodice ceea ce prezintă interes pentru chimia sticlei; în proporții mari alumina are rol refractar.

Din acest sistem, subsistemul I mullit-feldspat-silice, prezintă cel mai mare interes, întrucît aici sînt cuprinse masele de ceramică fină: porțelan, faianță etc; el constituie baza pe care se dezvoltă chimia ceramicii. Eutecticul acestui triunghi de parageneză e_1 are punctul de topire la 1050°C și are compoziția $SiO_2 = 80\%$, $Al_2O_3 = 8\%$, $Na_2O = 12\%$.

5.8.3. SISTEMUL $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Aluminosilicații de potasiu. Din cadrul sistemului $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ fac parte:

Ortoza — feldspatul de potasiu — $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, este incongruent, disociindu-se la 1170°C în leucit și topitură.

$$\underset{\text{ortoza}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2} \overset{1170°C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{leucit}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2} + \text{liq}$$

Relațiile de echilibru termic în sistemul binar leucit — SiO_2 sînt redate detaliat în diagrama din fig. 5.101, b.

Sanidinul, microclinul, adularul sînt minerale care se întîlnesc în natură și care au formă chimică identică cu a ortozei, însă se prezintă în forme cristalografice deosebite.

Din studiile făcute pînă în prezent nu se poate confirma încă dacă aceste minerale sînt forme polimorfe ale ortozei sau dacă sînt feldspați potasici, formați în condiții deosebite geochimice de presiune, eventual hidrotermal. După unii cercetători, ar proveni prin răcirea bruscă a topiturilor din sistemul albit-ortoză (fig. 5.93), cînd cristalele mixte albit-ortoză, inițial formate la temperatura ridicată, nu au avut timp să se dezamestece (pertitizare).

Leucitul, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, este congruent, cu punct de topire la 1686°C. Prezintă două forme polimorfe: β și α, a căror temperatură de transformare este la 620°C. Forma β cristalizează tetragonal, forma α cubic.

Kaliofilitul, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, este congruent, cu punct de topire la 1700°C; cristalizează hexagonal. Prezintă două stări polimorfe; carnegieitul potasic, este forma de temperatură înaltă; cristalizează rombic; punctul de transformare probabil este la 1540°C.

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ este un aluminosilicat alcalin a cărui existență este încă nesigură.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

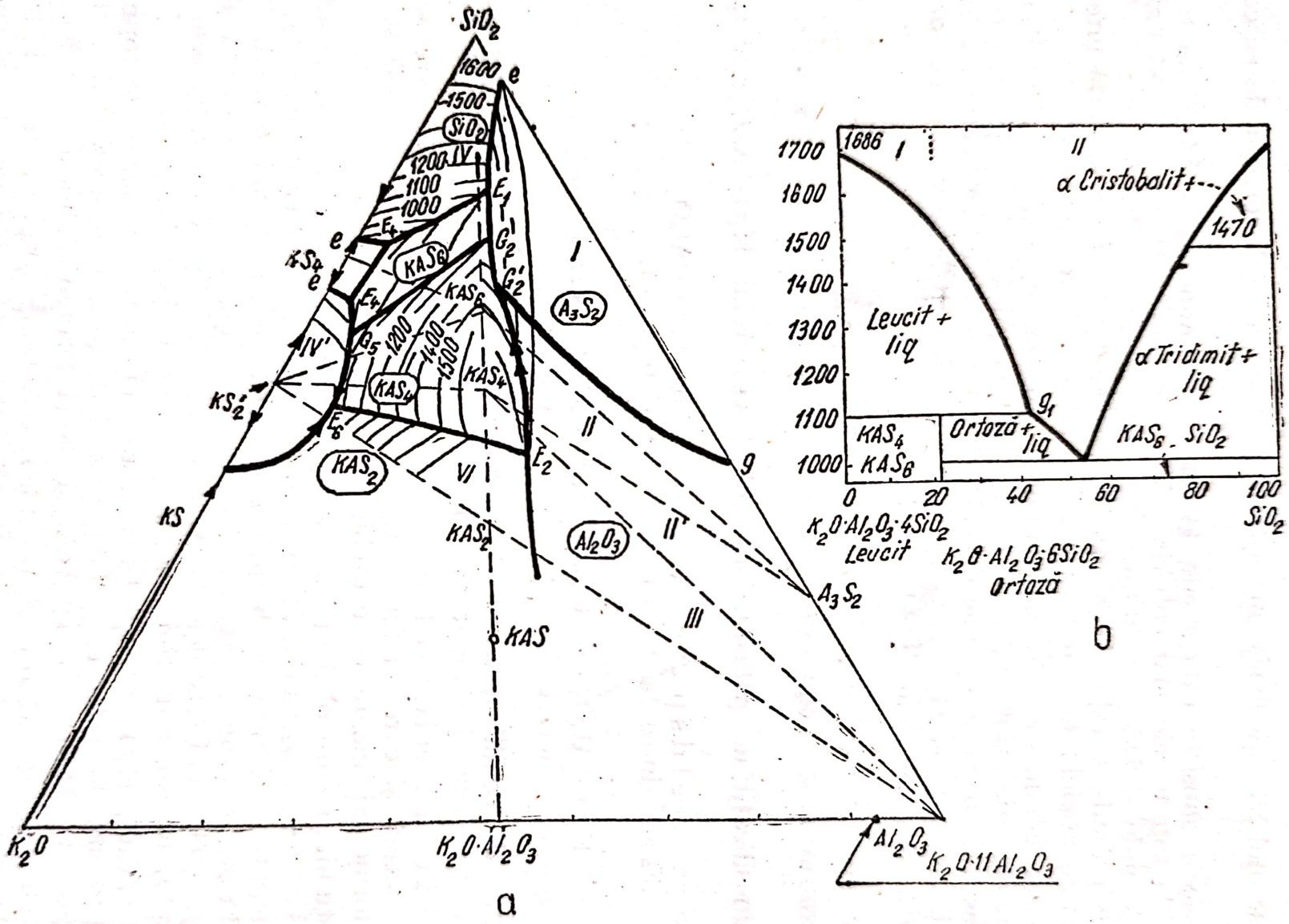


Fig. 5.101. Sistemul $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Schairer, Bowen [202].

Sistemul $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Relaţiile de echilibru termic împart sistemul în porţiunea studiată în 8 subsisteme ternare (fig. 5.101) [131].

Subsistemele I, II, II' trebuie interpretate împreună: ele alcătuiesc un sistem ternar complex, avînd doi compuşi incongruenţi, după tipul discutat la exemplul din fig. 4.65, b; eutecticul e_1 şi peritecticele G_2', G_2 sînt situate în subsistemul I.

Subsistemele III şi VI sînt sisteme ternare elementare cu eutecticele e_3 şi e_6 cuprinse în interiorul lor.

Subsistemele IV, IV' şi V trebuie interpretate împreună din cauza ortozei care este un compus incongruent. Aceste trei triunghiuri alcătuiesc un sistem ternar complex cu doi compuşi binari dintre care unul KS_4 este congruent şi altul KAS_6 este incongruent, după exemplul indicat în cazul fig. 4.65; eutecticele e_4 şi e_4' şi peritecticul G_5 sînt aferente fiecăruia din subsisteme.

În acest sistem, cele mai coborîte eutectice e_4' la 695°C şi e_4 la 710°C, apar în regiunea topiturilor acide (silicioase); ele sînt cu circa 50°C mai coborîte decît la sistemul $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, de unde se deduce, şi de data aceasta, caracterul mai puternic fondant al K_2O decît al Na_2O; din acest motiv, în ceramică, feldspaţii potasici sînt preferaţi celor sodici.

Un interes deosebit îl prezintă subsistemul I: mulit — ortoză — silice, în care sînt cuprinse masele ceramice din categoria porţelanului, faianţei etc. Aceste mase ceramice ascultă de eutecticul ternar E_1, care se topeşte la 985°C (cu circa 70°C mai coborît decît la cele corespunzînd subsistemului mulit-albit-silice).

5.8.4. SISTEMUL $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$

Sistemul este parţial studiat şi anume prezintă interes porţiunea kaliofilit-nefelin—SiO_2, care pune în evidenţă relaţiile de izomorfie între aluminosilicaţii de sodiu şi cei de potasiu. În acest sistem nu apar aluminosilicaţi dubli de sodiu şi potasiu, ci două serii izomorfe:

Seria izomorfă a feldspaţilor alcalini albit-ortoză este aproape continuă la temperaturi ridicate; prezintă un eutectic în punctul $e = 1076$°C (fig. 5.102) [204, 205].

Diagrama oferă un exemplu interesant de pronunţat dezamestec-pertitizare în stare solidă la temperaturi joase, care se întîlnesc în rocile naturale. Feldspaţii micşti (SS) de tipul ortozei sînt ortoclazii sodici cu simetrie monoclină; feldspaţii micşti (SS') de tipul albitului constituie seria anortoclazilor, cu simetrie triclină. Feldspaţii naturali folosiţi ca materie primă în ceramică sînt feldspaţii micşti încadraţi în acest sistem. Importantă este compoziţia eutecticului e al acestui sistem, a cărui compoziţie este 60% albit + 40% ortoză, care se topeşte la 1076°C; se deduce că un feldspat alcalin mixt are acţiune fondantă mai energică decît feldspaţii puri (ortoză sau albit), fapt confirmat de tehnica ceramică.

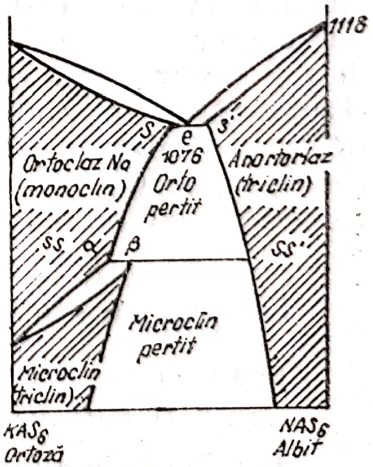


Fig. 5.102. Sistemul albit-ortoză. Makinen [203]; Aling [204].

Seria izomorfă nefelin-kaliofilit este o serie izomorfă continuă cu eutectic (fig. 5.103)

Scanned with OKEN Scanner

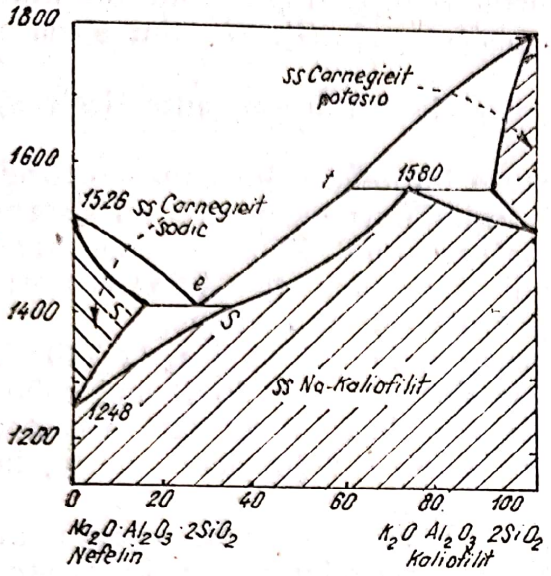


Fig. 5.103. Sistemul nefelin-kaliofilit. Bowen [205].

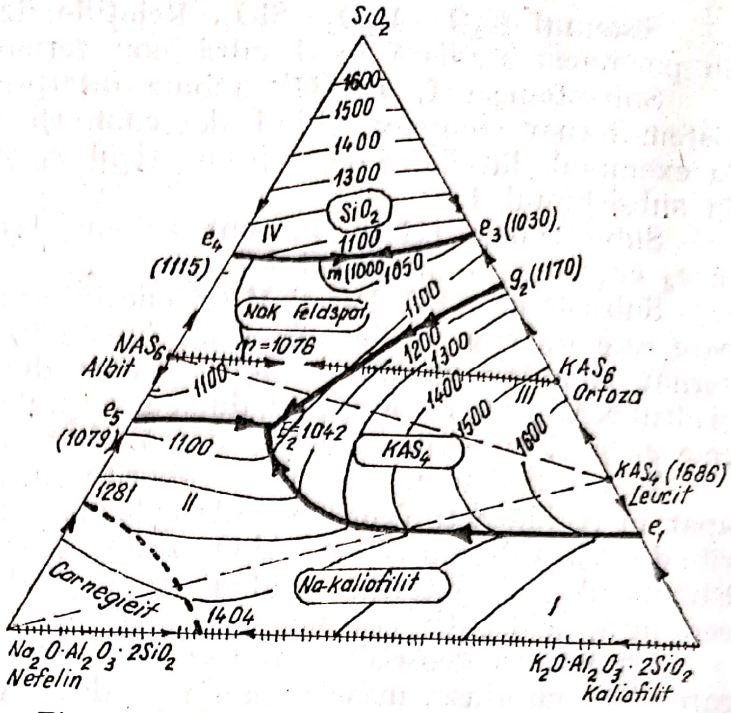


Fig. 5.104. Sistemul nefelin-kaliofelit-SiO_2. Schairer, Bowen [206].

[205]; ambii componenţi, atît nefelinul cît şi kaliofilitul prezintă stări polimorfe. Diagrama arată relaţiile de topire ale nefelinilor micşti, precum şi raportul lor de transformări polimorfe.

Sistemul nefelin-kaliofilit-SiO_2 se împarte în patru subsisteme ternare (fig. 5.104) [206]. Subsistemele I, III, IV, lipsite de eutectice ternare, au cîte o curbă limită, fiind sisteme ternare complexe cu izomorfie completă în cadrul unui sistem binar, după tipul descris în fig. 4.76 şi 4.77. Subsistemul II este un sistem ternar elementar, cu eutectic ternar e_2.

Sistemul prezintă interes, întrucît lămureşte problema feldspaţilor alcalini naturali, folosiţi ca materie primă fondantă în ceramică. În natură, se găsesc feldspaţi alcalini micşti din seria ortoclaz sodic-anortoclaz, avînd de obicei ca gangă un conţinut variabil de cuarţ; alteori, cuarţul se adaugă drept component în masele ceramice sintetice. Feldspaţii naturali se plasează în subsistemul IV. Este de observat că, curba limită $e_3—e_4$ a acestui triunghi prezintă un minim în punctul m, la 1 000 °C, fiind amestecul cel mai uşor fuzibil din întreg sistemul. De aci se deduce rolul fondant al cuarţului faţă de feldspaţi. Proprietăţile fondante cele mai bune nu le oferă ortoza sau albitul pur, ci feldspatul mixt de potasiu şi sodiu cu conţinut apreciabil de cuarţ (circa 50% feldspaţi + 50% cuarţ) în aşa fel ca prin compoziţia globală să corespundă punctului minim m.

5.8.5. CINETICA REACŢIILOR CHIMICE LA VITRIFIEREA PORŢELANURILOR ALCALINE

5.8.5.1. *LOCUL PORŢELANURILOR ALCALINE ÎN SISTEMELE $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ ŞI $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$*

Porţelanurile alcaline sînt mase oxidice de alumino-silicaţi alcalini complet vitrifiate; parametrii principali care determină vitrifierea sînt temperatura de ardere şi cantitatea de fază lichidă. Este necesar ca la temperatura de ardere

Scanned with OKEN Scanner

să se formeze o cantitate de fază lichidă suficientă pentru închiderea porilor; după compoziţia masei şi temperatura de ardere, cantitatea de fază lichidă poate varia în limite destul de largi. Porţelanurile tari au cantitatea de fază lichidă la l i m i t a i n f e r i o a r ă, iar porţelanurile moi au cantitatea de fază lichidă la l i m i t a s u p e r i o a r ă. În cazul cînd cantitatea de fază lichidă depăşeşte o anumită limită, produsele se deformează în procesul de ardere; dacă ea este sub o anumită limită, produsele rămîn poroase. La stabilirea locului porţelanurilor în sistemele respective, se vor încadra masele care îndeplinesc atributele porţelanurilor în următoarele limite: temperatura de ardere cuprinsă între 1350° şi 1450°C; cantitatea de fază lichidă, în limita temperaturilor menţionate, este cuprinsă între 50 şi 75%.

Încadrarea porţelanurilor în diagramele sistemelor (fig. 5.105 şi 5.106) [207] s-a făcut prin cercetările noastre.

Z o n a t o p i t u r i l o r. În diagramele sistemelor ternare $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ şi $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ — s-a trasat zona delimitată de izotermele tem-

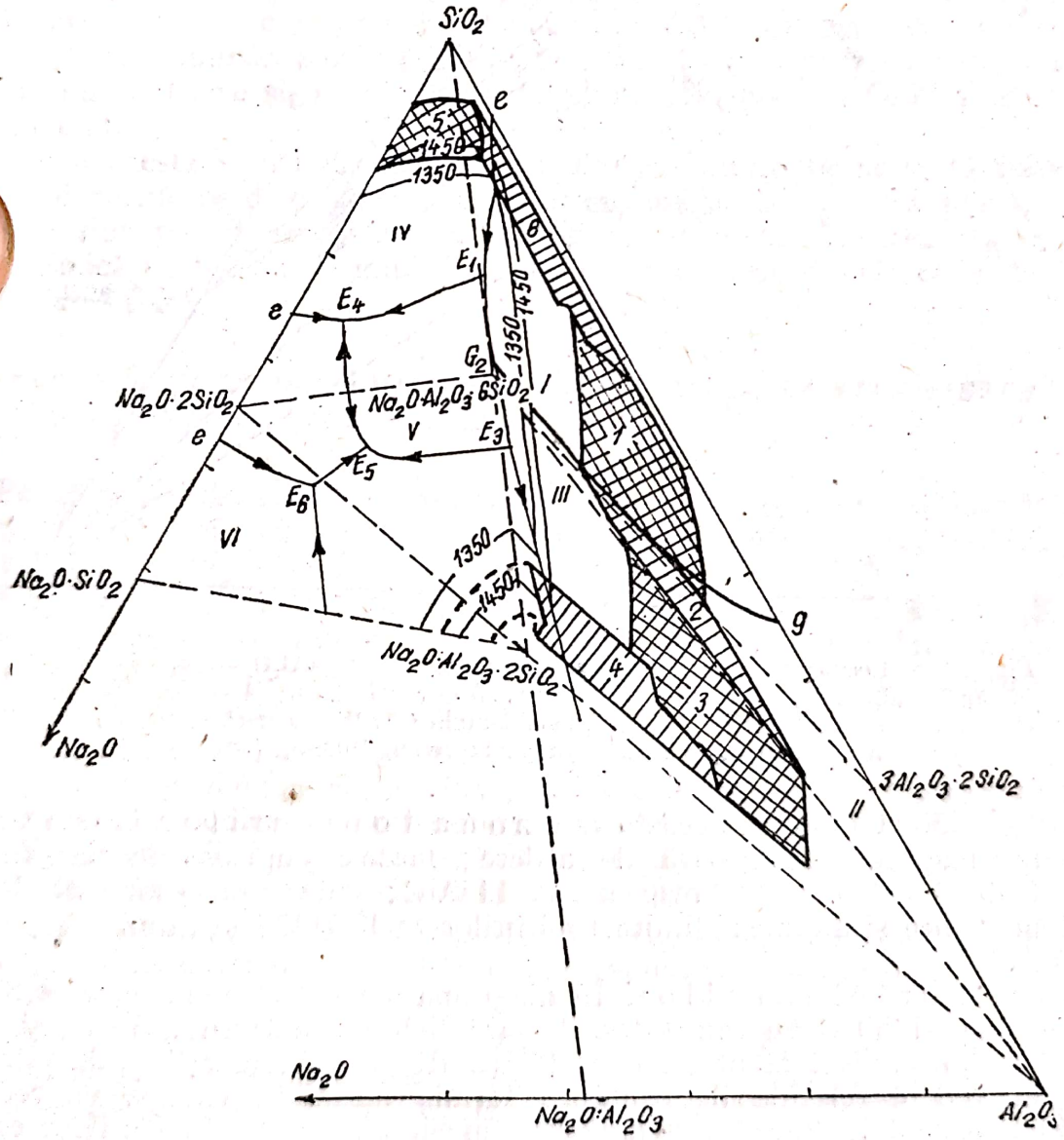


Fig. 5.105. Locul porţelanurilor alcaline în sistemul $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$. 1 — porţelanuri mullitice; 2 — mullit corindonice; 3 — corindonice; 4 — corindon-nefelinice; 5 — cristalobalitice; 6 — mullit-cristalobalitice. Solacolu, Dinescu [207].

Scanned with OKEN Scanner

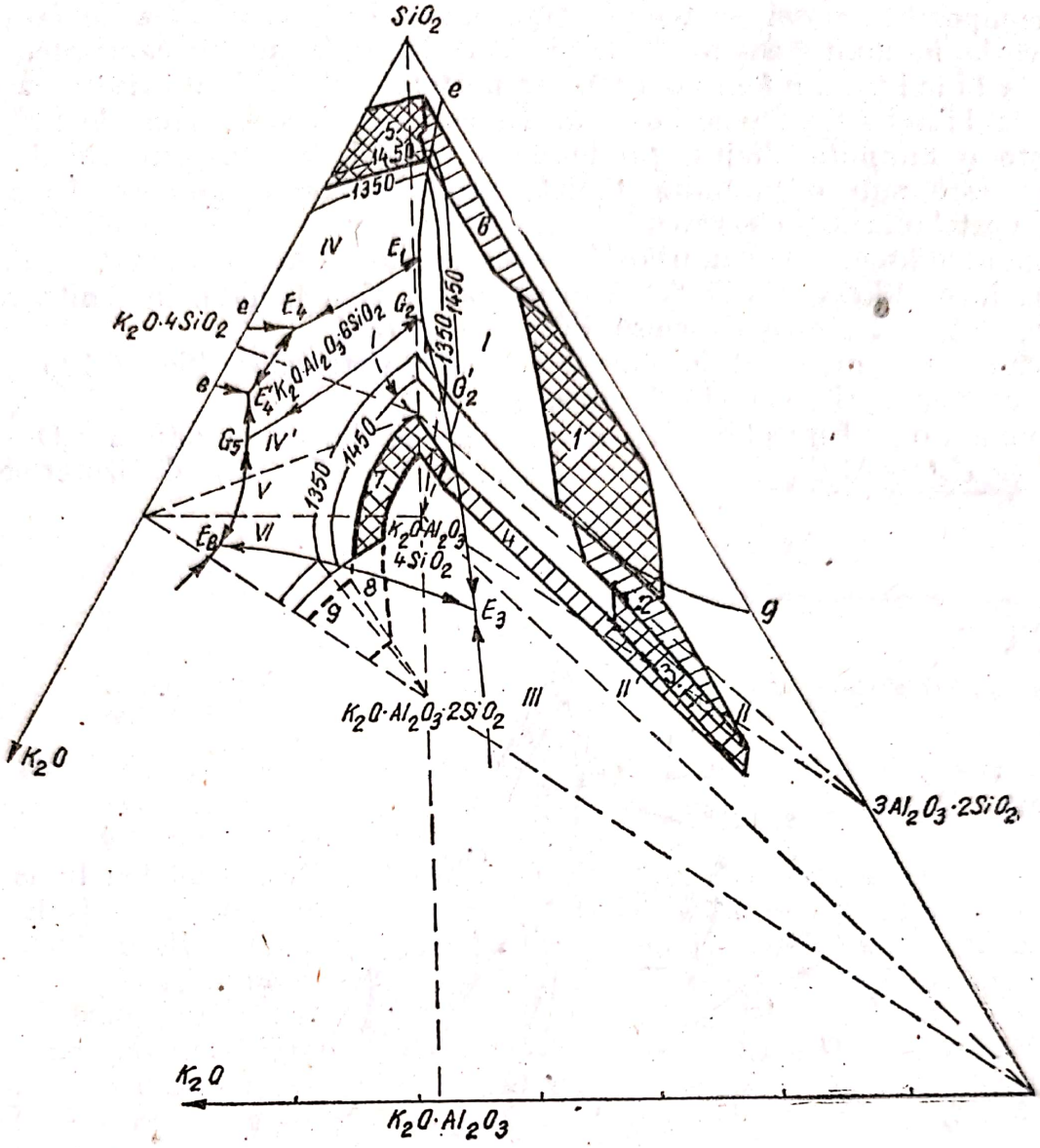


Fig. 5.106. Locul porţelanurilor alcaline în sistemul $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. 1 — porţelanuri mullitice; 2 — mullit-corindonice; 3 — corindonice; 4 — corindon-leucitice; 5 — cristalobalitice; 6 — cristobalit-mullitice; 7 — leucitice; 8 — kaliofilit-leucitice; 9 — kaliofilitice. Solacolu, Dinescu [207].

peraturilor 1350 şi 1450°C; aceasta este z o n a t o p i t u r i l o r la temperatura inferioară, respectiv superioară de ardere; masele cuprinse în această zonă sînt sticle după ardere la 1350 respectiv la 1450°C; zona topiturilor este definită prin două limite şi anume: „limita topiturilor la 1350°C" şi „limita topiturilor la 1450°C".

Z o n a p o r ţ e l a n u r i l o r. În diagramă s-a trasat zona maselor oxidice care la 1350—1450°C au cantitatea de fază lichidă cuprinsă între 50 şi 75%; această delimitare s-a făcut pe consideraţii de cinetica reacţiilor de vitrifiere, avînd în vedere relaţiile de echilibru termic fazal, aşa cum se va vedea în cele care urmează. Zona porţelanurilor înconjoară zona topiturilor; ea este definită prin două limite şi anume: l i m i t a p o r ţ e l a n u r i l o r m o i, în apropierea zonei topiturilor, încadrează porţelanurile care se ard la temperatură joasă şi au cantitate mare de fază lichidă, şi l i m i t a p o r ţ e l a n u r i l o r

Scanned with OKEN Scanner

tari, spre exterior față de zona topiturilor, încadrează masele ceramice ce se ard la temperatură ridicată și au cantitate mică la fază lichidă.

Între zona porțelanurilor și zona topiturilor de anumită temperatură dată se găsește o regiune în care sînt cuprinse mase oxidice care au un exces de fază lichidă și, în consecință, se deformează în procesul tehnologic. De partea periferică, exterior zonei porțelanurilor, se găsesc mase care prin ardere la temperatura dată sînt poroase și nu îndeplinesc atributele porțelanurilor.

Zona porțelanurilor este compartimentată după natura constituenților cristalini în echilibru la temperatura de vitrifiere. Se disting: porțelanuri unare, care au un singur compus cristalin în echilibru cu faza lichidă la temperatura de ardere; porțelanuri polinare, la care doi sau mai mulți compuși cristalini stau în echilibru cu faza lichidă la temperatura de ardere. Diagramele indică locul tipurilor de porțelanuri alcaline.

Porțelanurile alcaline mullitice sînt porțelanurile comune; porțelanurile alcaline mullit-corindonice, porțelanurile alcaline corindonice, porțelanurile alcaline corindon-nefelinice, respectiv corindon-leucitice, porțelanurile alcaline cristobalitice, porțelanurile cristobalit-mullitice și, în sfîrșit, porțelanurile alcaline nefelinice, respectiv leucitice.

Dintre aceste tipuri de porțelanuri alcaline nu toate prezintă importanță tehnică, datorită, pe de o parte, proprietăților lor, iar pe de altă parte, faptului că unele sînt recent semnalate și insuficient studiate. În prezent, au importanță tehnică porțelanurile mullitice, mullit-corindonice și cele corindonice.

5.8.5.2. *RELAȚIILE DE ECHILIBRU TERMIC FAZAL LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR ALCALINE*

Paragenezele de echilibru termic. Porțelanurile alcaline se încadrează în subsistemele I—VI ale sistemelor $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ și $K_2O—Al_2O_3—SiO_2$ (fig. 5.105 și 5.106).

Subsistemul I: $NAS_6—A_3S_2—SiO_2$, respectiv $KAS_6—A_3S_2—SiO_2$ cuprinde porțelanurile mullitice (comune) și porțelanuri cristabalit-mullitice. Masele ascultă de eutecticul e_1 cu punct de topire 1050°C, la porțelanurile sodice, și 985°C, la cele potasice.

Subsistemele II și II': $NAS_6—A_3S_2—Al_2O_3$, respectiv $KAS_6—A_3S_2—KAS_4$ și $KAS_4—A_3S_2—Al_2O_3$ cuprind porțelanurile mullit-corindonice, porțelanuri corindonice și corindon-leucitice. Masele ascultă de peritecticele G_2 și G_2'. Peritecticul G_2 are punctul de topire 1104°C, la masele sodice, și 1140°C, la cele potasice; peritecticul G_2' la 1315°C.

Subsistemul III: $NAS_6—NAS_2—Al_2O_3$ cuprinde porțelanuri corindonice și corindon-nefelinice. Eutecticul corespunzător E_3 are punctul de topire la 1270°C.

Subsistemul IV: $NAS_6—NS_2—SiO_2$ respectiv $KAS_6—KS_4—SiO_2$ cuprinde porțelanurile cristobalitice. Masele ascultă de eutecticul E_4, cu puncte de topire foarte coborîte: 740°C, la sistemul sodic, și 710°C, la cel potasic.

Subsistemul V: $NAS_6—NAS_2—NS_2$, respectiv $KAS_6—KAS_4—KS_2$, cuprinde porțelanuri nefelinice, respectiv leucitice. Eutecticul e_5, respectiv G_5, are punctul de topire 732°C, în cazul sistemului sodic, și 810°C, la cel potasic.

Scanned with OKEN Scanner

Subsistemul VI: NAS_2—NS_2—NS, respectiv KAS_4—KAS_2—KS_2, cuprinde porţelanuri nefelinice, respectiv leucitice şi kaliofilit-leucitice. Eutecticul e_6 are temperatura de topire la 710°C, în sistemul sodic, şi 905°C, la cel potasic.

Stabilirea paragenezei căreia îi aparţine un anumit porţelan se face grafic, plasînd în diagrama sistemului respectiv punctul dat de compoziţia oxidică a masei.

Reacţiile privind vitrifierea porţelanurilor trebuie precizate în una din următoarele două ipoteze:

- Ipoteza cineticii reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor conform relaţiilor de echilibru termic fazal;
- Ipoteza cineticii reacţiilor la vitrifierea porţelanurilor prin topirea independentă a componenţilor maselor.

5.8.5.3. *CINETICA REACŢIILOR LA VITRIFIEREA PORŢELANURILOR ALCALINE CONFORM RELAŢIILOR DE ECHILIBRU TERMIC FAZAL*

Reacţiile la vitrifierea porţelanurilor unare. Conform acestei ipoteze reacţiile la vitrifierea porţelanurilor unare sînt determinate de echilibrele termice corespunzînd fiecărui subsistem din care face parte porţelanul respectiv; ele au fost stabilite prin cercetările noastre. Pentru exemplificare urmărim cazul porţelanurilor mullitice (comune), făcînd, ulterior, generalizarea la celelalte tipuri.

Studii mai vechi au pus în evidenţă unele proprietăţi importante în legătură cu faza topită la porţelanurile mullitice. Astfel, topitura de feldspat la 1450°C este capabilă să dizolve 60—70% cuarţ din greutatea sa; topitura de feldspat, la 1450°C solubilizează mullitul numai în proporţie de circa 10%. Experimental, s-a constatat că în topitura de feldspat, de compoziţie $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ saturată cu cuarţ în aşa fel ca să ajungă la raportul molar $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12SiO_2$, mullitul este complet insolubil. Cu cît topitura este mai acidă, cu atît solubilitatea mullitului în topitură este mai mică. Pe proprietatea mullitului de a fi insolubil şi a cristaliza din topiturile acide, se bazează reacţiile la arderea porţelanului.

Reacţiile la vitrifierea porţelanului mullitic se pot urmări cu ajutorul diagramei pseudosistemelor ternare NAS_6—A_3S_2—SiO_2 respectiv KAS_6—A_3S_2—SiO_2 (fig. 5.107) [207]. Materia primă de bază, foarte fin măcinată şi intim omogenizată, îndreptăţesc a considera că reacţiile, — mai întîi cele în fază solidă şi apoi cele în prezenţa fazei lichide — să se stabilească cu uşurinţă.

Pentru a deduce reacţiile care au loc la vitrifiere, se ia ca exemplu un porţelan tare de compoziţie: 50% caolinit + 25% feldspat + 25% cuarţ, care se plasează pe diagramă în punctul M_1, urmărind mai întîi traseul de topire (fig. 5.107).

La temperatura eutecticului ternar e_1, care corespunde la 1050°C, pentru porţelanul sodic, respectiv 985°C, pentru cel potasic, apare o primă fază lichidă ternară de compoziţia eutecticului e_1. La această temperatură are loc topirea întregii cantităţi de feldspat împreună cu o parte din SiO_2 prezent în amestecul materiei prime. Prin ridicarea temperaturii, compoziţia fazei lichide se deplasează de-a lungul curbei limită e_1e_1 îmbogăţindu-se succesiv în SiO_2. Cantitatea de SiO_2 necesară, prezentă în amestecul de materii prime, se găseşte atît sub

Scanned with OKEN Scanner

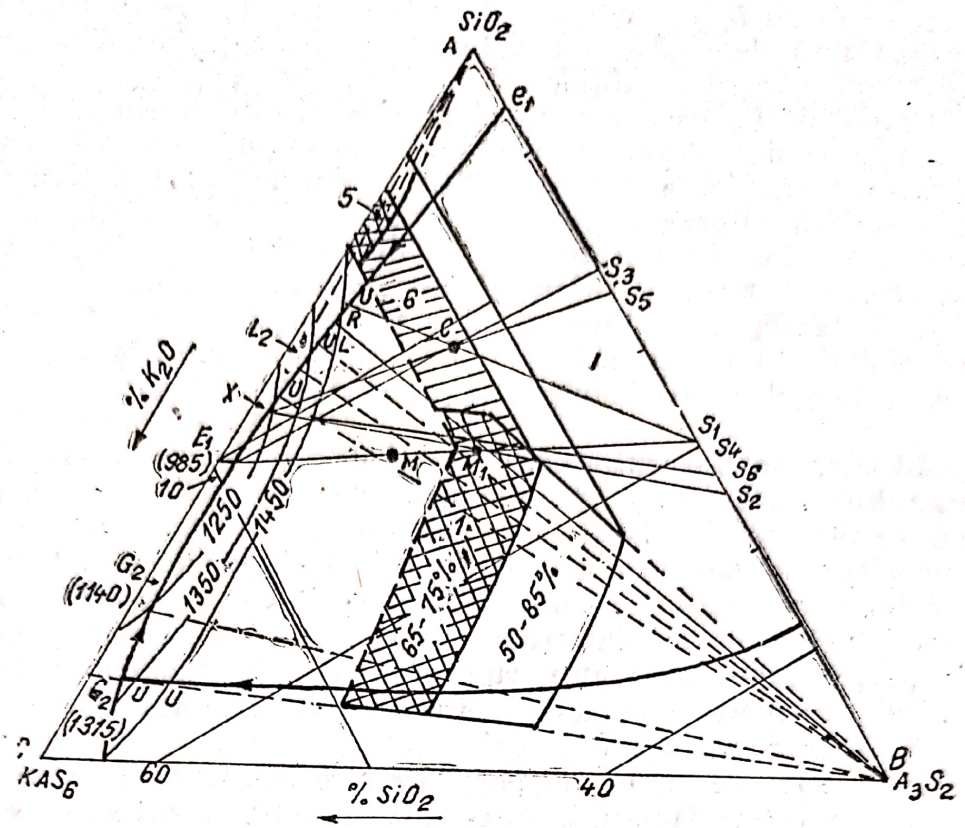


Fig. 5.107. Pseudosistem în sistemul $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. 1 — porțelanuri mullitice; 5 — cristobalitice; 6 — cristobalit-mullitice. Solacolu, Dinescu [207].

formă de SiO_2 amorf provenit prin disocierea în fază solidă a metacaolinitului, cît și sub formă de SiO_2 (cuarț) adăugat materiei prime.

Prin ridicarea temperaturii la 1400 °C, topitura s-a îmbogățit mult în SiO_2 și are o compoziție foarte acidă, corespunzînd punctului R, situat la intersecția izotermei 1400 °C cu curba limită. După trecerea timpului necesar pentru stabilirea echilibrului la această temperatură, toată cantitatea de SiO_2 din cuarțul materiei prime intră în topitură. Dacă porțelanul M_1 este ars la temperatura de 1450 °C, topitura se deplasează pe dreapta RM_1 și ajunge la punctul L dat de intersecția acestei drepte cu izoterma de 1450 °C. La stabilirea echilibrului complet la această temperatură mullitul rămîne singura fază solidă care stă în echilibru cu topitura L.

Stabilirea completă a echilibrului la această temperatură se face într-un anumit timp după următorul mecanism: Întrucît la porțelanurile mullitice în topitura corespunzătoare temperaturii maxime a procesului de ardere mullitul este insolubil, rezultă că pe măsură ce mullitul cristalizează, topitura sărăcește în SiO_2 și Al_2O_3; menținîndu-se temperatura constantă, pentru ca topitura să nu-și schimbe compoziția impusă de echilibrul termic, este necesar să se solubilizeze în topitură noi cantități de SiO_2 și Al_2O_3 din caolinul amestecului de materii prime. Condițiile de echilibru restabilindu-se, cristalizează noi cantități de mullit. Procesul se repetă pînă ce întreaga cantitate de oxizi din materia primă se epuizează și, în final, rămîn în echilibru numai mullitul drept compus de cristalizare finală în echilibru cu topitura.

În felul acesta, are loc o adevărată „macerare" a metacaolinitului în topitură, concomitent cu cristalizarea mullitului din topitură. Procesul de formare

Scanned with OKEN Scanner

a mullitului se bazează pe diferența de solubilitate a oxizilor componenți din materia primă față de cea a mullitului, în topitura prezentă la temperatura de ardere cu respectarea condițiilor de echilibru termic.

Dacă timpul de menținere a masei la 1450°C este suficient de lung, cristalele de mullit se dezvoltă în forme din ce în ce mai mari; o condiție pentru dezvoltarea cristalelor este viscozitatea topiturii; cunoscînd că în topituri de viscozitate mică viteza de creștere a cristalelor este mai mare.

La răcire, are loc solidificarea prin echilibru întrerupt, o parte din topitură rămîne ca masă vitroasă (sticlă) după următorul mecanism: prin scăderea temperaturii de la T_L° la T_R° compoziția topiturii se modifică de la L la R, cristalizînd mullit din topitură. De la T_R° la $T_{E_1}^\circ$ compoziția fazei lichide se modifică de-a lungul curbei limită e_1E_1, cristalizînd mullit + cristobalit din topitură.

Prin scăderea temperaturii, viscozitatea topiturilor crește, astfel că, începînd de la o anumită temperatură T_x°, cristalizarea este din ce în ce mai dificilă; cristalizarea se oprește de obicei la o temperatură T_x°, cuprinsă între $T_R^\circ - T_{E_1}^\circ$, iar topitura rămasă are compoziția X. În cazul cînd solidificarea are loc pînă la temperatura eutecticului $T_{E_1}^\circ$, masa vitroasă are compoziția E_1. Temperatura T_x° la care se întrerupe solidificarea variază de la caz la caz, după tipul porțelanului. La răcire cantitatea de fază lichidă scade; mullitul și cristobalitul format în perioada de răcire se află sub formă de microcristale, uneori cristale submicroscopice.

Reacțiile la celelalte tipuri de porțelanuri unare decurg analog. După ce mai întîi apare o primă topitură, corespunzînd eutecticului subsistemului din care face parte masa respectivă, faza lichidă schimbă compoziția, deplasîndu-se pe curba limită corespunzătoare și apoi părăsește curba limită pe dreapta ce unește vîrful triunghiului, reprezentînd faza cristalină primară, cu punctul compoziției masei. La temperatura maximă a procesului de ardere, în topitura prezentă, stă în echilibru o singură fază cristalină care poate fi corindon, cristobalit, nefelin, leucit, după tipul porțelanului de referință.

Reacțiile la vitrifierea porțelanurilor polinare. Pentru exemplificare se consideră cazul unui porțelan mullit-cristobalitic de compoziția punctului C, care se arde la 1450°C. Prin ridicarea temperaturii intră mai întîi în topire eutecticul e_1, apoi compoziția topiturii variază de-a lungul curbei limită E_1e_1. Cînd temperatura a atins 1450°C, compoziția topiturii este cea corespunzătoare punctului U, dat de intersecția izotermei de 1450°C cu curba limită E_1e_1; topitura la temperatura maximă de ardere se găsește pe curba limită. La temperatura de ardere, topitura U stă în echilibru cu două faze cristaline și anume: mullit + cristobalit.

Prin răcire solidifică din topitură mullit + cristobalit, topitura modificîndu-și compoziția de-a lungul curbei limită E_1e_1; la o anumită temperatură T_x°, cuprinsă între $T_U^\circ - T_{E_1}^\circ$, topitura are compoziția X, cînd viscozitatea este mare și solidificarea se întrerupe, topitura rămînînd sub formă de sticlă.

Limita între porțelanurile unare și cele polinare. Pe diagramele din fig. 5.107 s-au stabilit limitele de compoziție care încadrează porțelanurile unare pentru anumite temperaturi de ardere și anume 1350°C și 1450°C. Urmărind procesul reacțiilor la arderea porțelanurilor, s-a văzut variația compoziției fazei lichide cu temperatura și existența fazelor cristaline în echilibru cu topiturile respective. Pentru o temperatură dată, 1350°C respectiv 1450°C, limita între porțelanurile unare și cele polinare este dreapta ce unește intersecția izotermelor de 1350°C respectiv 1450°C cu curbele limită

Scanned with OKEN Scanner

care delimitează compartimentul de cristalizare primară în care este plasată masa respectivă; aceste puncte, notate pe diagramă U, se unesc cu vîrful triunghiului subsistemului corespunzător fazei de cristalizare primară (linii întrerupte).

Ca exemplu, în cazul porțelanurilor mullitice (fig. 5.107), curba limită e_1E_2 și curba peritectică g_2G_2 (respectiv g_2G_2') delimitează compartimentul de cristalizare primară al mullitului; izotermele de 1350°C și 1450°C intersectează aceste curbe limită în punctele $U_{1350°C}$, respectiv $U_{1450°C}$; dreptele care pleacă din vîrful A_3S_2 și unesc punctele U delimitează porțelanurile mullitice de porțelanurile mullit-cristobalitice, respectiv mullit-corindonice, pentru temperaturile de ardere corespunzătoare.

Limitele porțelanurilor unare astfel stabilite sînt valabile pentru anumite temperaturi. La porțelanurile mullitice din diagrama din fig. 5.107, limitele sînt date de dreptele care pleacă din vîrful A_3S_2 și unesc punctele $U_{1350°C}$ respectiv $U_{1450°C}$. Ele au o importanță tehnică, atunci cînd unul din componenți este „valoros" și altul este „dăunător" proprietăților materialului. Astfel, în cazul porțelanurilor mullitice, prezența cristobalitului este dăunătoare, dînd produse casante la variații de temperatură și cu rezistențe mecanice slabe. În acest caz, limita porțelanurilor unare, care, pentru temperatura de ardere, delimitează porțelanurile mullitice de cele mullit-cristobalitice poartă numele de limita cristobalitului și trebuie considerată la stabilirea dozajelor materiei prime.

5.8.5.4. *REACȚII CANTITATIVE PRIVIND CINETICA REACȚIILOR LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR CONFORM REACȚIILOR DE ECHILIBRU TERMIC FAZAL*

Diagramele de echilibru fazal permit deducerea relațiilor cantitative privind procesul reacțiilor la diferite temperaturi în procesul vitrifierii.

Ca exemplu, la porțelanurile unare se ia porțelanul mullitic de compoziția M_1 (fig. 5.107). La temperatura 985°C se găsește în echilibru faza lichidă, de compoziția eutecticului e_1, cu fazele solide mullit + cristobalit (s_1).

Cantitativ, proporția de faze se deduce grafic:

$$\text{Solid}_{985°} = \frac{\overline{M_1E_1}}{\overline{E_1s_1}} \cdot 100 \text{ din care } \begin{cases} \text{Mullit}_{985°} = \dfrac{\overline{As_1}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{M_1E_1}}{\overline{E_1s_1}} \cdot 100 = 28\% \\ \text{Cristobalit}_{985°} = \dfrac{\overline{Bs_1}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{M_1E_1}}{\overline{E_1s_1}} \cdot 100 = 25\% \end{cases}$$

$$\text{Lichid}_{985°} = \frac{\overline{M_1s_1}}{\overline{E_1s_1}} \cdot 100 = 47\% \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

La temperatura finală de ardere 1450 °C, se găsește în echilibru faza lichidă L cu faza solidă mullit. Cantitativ, proporția lor se deduce grafic:

$$\text{Solid}_{1450^\circ}\ (\text{mullit}) = \frac{\overline{M_1L}}{\overline{BL}} \cdot 100 = 25\% \qquad (2)$$

$$\text{Lichid}_{1450^\circ} = \frac{\overline{M_1B}}{\overline{BL}} \cdot 100 = 75\%$$

La răcire solidifică mullit + cristobalit; dacă T°_x este temperatura cînd solidificarea se întrerupe, cantitativ proporția de faze se deduce grafic:

$$\text{Solid}_{T^\circ_x} = \frac{\overline{M_1X}}{\overline{Xs_2}} \cdot 100 \text{ din care} \begin{cases} \text{Mullit} = \dfrac{\overline{As_2}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{M_1X}}{\overline{Xs_2}} \cdot 100 = 29\% \\ \text{Cristobalit} = \dfrac{\overline{Bs_2}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{M_1X}}{\overline{Xs_2}} \cdot 100 = 17\% \end{cases} \qquad (3)$$

$$\text{Sticlă}_{T^\circ_x} = \frac{\overline{M_1s_2}}{\overline{Xs_2}} \cdot 100 = 54\%$$

Ca exemplu, la porțelanurile polinare se consideră masa C. La temperatura eutectică 985 °C se găsește în echilibru faza lichidă de compoziția eutecticului e_1, cu fazele solide mullit + cristobalit. Cantitativ, proporția lor se deduce grafic:

$$\text{Solid}_{985^\circ} = \frac{\overline{CE_1}}{\overline{E_1s_3}} \cdot 100 \text{ din care} \begin{cases} \text{Mullit}_{985^\circ} = \dfrac{\overline{As_3}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{CE_1}}{\overline{E_1s_3}} \cdot 100 = 19\% \\ \text{Cristobalit}_{985^\circ} = \dfrac{\overline{Bs_3}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{CE_1}}{\overline{E_1s_3}} \cdot 100 = 43\% \end{cases} \qquad (4)$$

$$\text{Lichid}_{985^\circ} = \frac{\overline{Cs_3}}{\overline{E_1s_1}} \cdot 100 = 38\%$$

La temperatura finală de ardere 1450 °C, se găsește în echilibru topitura U, cu faza solidă alcătuită din mullit + cristobalit în proporție:

$$\text{Solid}_{1450^\circ} = \frac{\overline{CU}}{\overline{Us_4}} \cdot 100 \text{ din care} \begin{cases} \text{Mullit}_{1450^\circ} = \dfrac{\overline{As_4}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{CU}}{\overline{Us_4}} \cdot 100 = 17\% \\ \text{Cristobalit}_{1450^\circ} = \dfrac{\overline{Bs_4}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{CU}}{\overline{Us_4}} \cdot 100 = 16\% \end{cases} \qquad (5)$$

$$\text{Lichid}_{1450^\circ} = \frac{\overline{Cs_4}}{\overline{Us_4}} \cdot 100 = 67\%$$

Scanned with OKEN Scanner

La răcire solidifică mullit + cristobalit; dacă T_x° este temperatura la care solidificarea se întrerupe, cantitatea de faze solide și sticlă după răcire este:

$$\text{Solid}_{T_x^\circ} = \frac{\overline{CX}}{\overline{Xs_5}} \cdot 100 \text{ din care } \begin{cases} \text{Mullit} = \dfrac{\overline{As_5}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{CX}}{\overline{Xs_5}} \cdot 100 = 18\% \\ \text{Cristobalit} = \dfrac{\overline{Bs_5}}{\overline{AB}} \cdot \dfrac{\overline{CX}}{\overline{Xs_5}} \cdot 100 = 37\% \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{Sticlă}_{T_x^\circ} = \frac{\overline{Cs_5}}{\overline{Xs_5}} \cdot 100 = 45\%$$

Precizarea unei l i m i t e m i n i m e privind proporția de fază lichidă necesară porțelanurilor este încă dificil de stabilit. Vitrifierea completă depinde însă nu numai de cantitatea de fază lichidă dar și de alți factori: aptitudinea fazelor cristaline de a da concreșteri morfologic compacte etc. De aceea, pentru fiecare tip de porțelan, proporția de fază lichidă necesară vitrifierii trebuie urmărită aparte. Ca exemplificare, se citează porțelanul corindonic, cu conținut de Al_2O_3 de peste 90%, denumit „corindon sinterizat"; masa conține mici cantități de alți oxizi a căror relații de izomorfie cu alumina sînt încă puțin studiate. Aceste mase prezintă un aspect nou pentru ceramică, prin faptul că vitrifierea de data aceasta nu este datorită numai prezenței fazei lichide, dar mai ales creșterii particulare a cristalelor mixte; la microscop, se remarcă o masă omogenă de corindon cu foarte puțină masă vitroasă în interspații; cu toate acestea, porozitatea masei este de ordinul 0—0,2%. Pentru obținerea acestui efect de cristalizare, adaosurile de mineralizatori au desigur însemnătate.

Precizarea unei l i m i t e m a x i m e privind proporția de fază lichidă admisibilă în masele de porțelan este legată de deformarea produselor în procesul de ardere.

Porțelanurile mullitice uzuale, la temperatura maximă de ardere, au cantitatea de fază lichidă cuprinsă între limitele 50—75%. Pe baza datelor cantitative, cîmpurile porțelanurilor din diagramele (fig. 5.107) au fost împărțite în două zone și anume:

- P o r ț e l a n u r i „m o i", cu conținut de fază lichidă 65—76% la temperatura de ardere 1350°C;
- P o r ț e l a n u r i „t a r i", cu conținut de fază lichidă 50—65% la temperatura de ardere cuprinsă între 1350 și 1450°C.

Considerațiile de echilibru termic permit deducerea grafică pe diagramele fazale a cantității de fază lichidă la temperatura de ardere și cantității de sticlă la produsul finit.

5.8.5.5. *VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A IPOTEZEI CINETICII REACȚIILOR LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR CONFORM ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE*

Pentru verificarea acestei ipoteze privitoare la formarea componenților fazali și în primul rînd a cantității de fază lichidă la temperatura de ardere am utilizat datele lucrărilor S o l a c o l u, D i n e s c u care au stabilit corelația

Scanned with OKEN Scanner

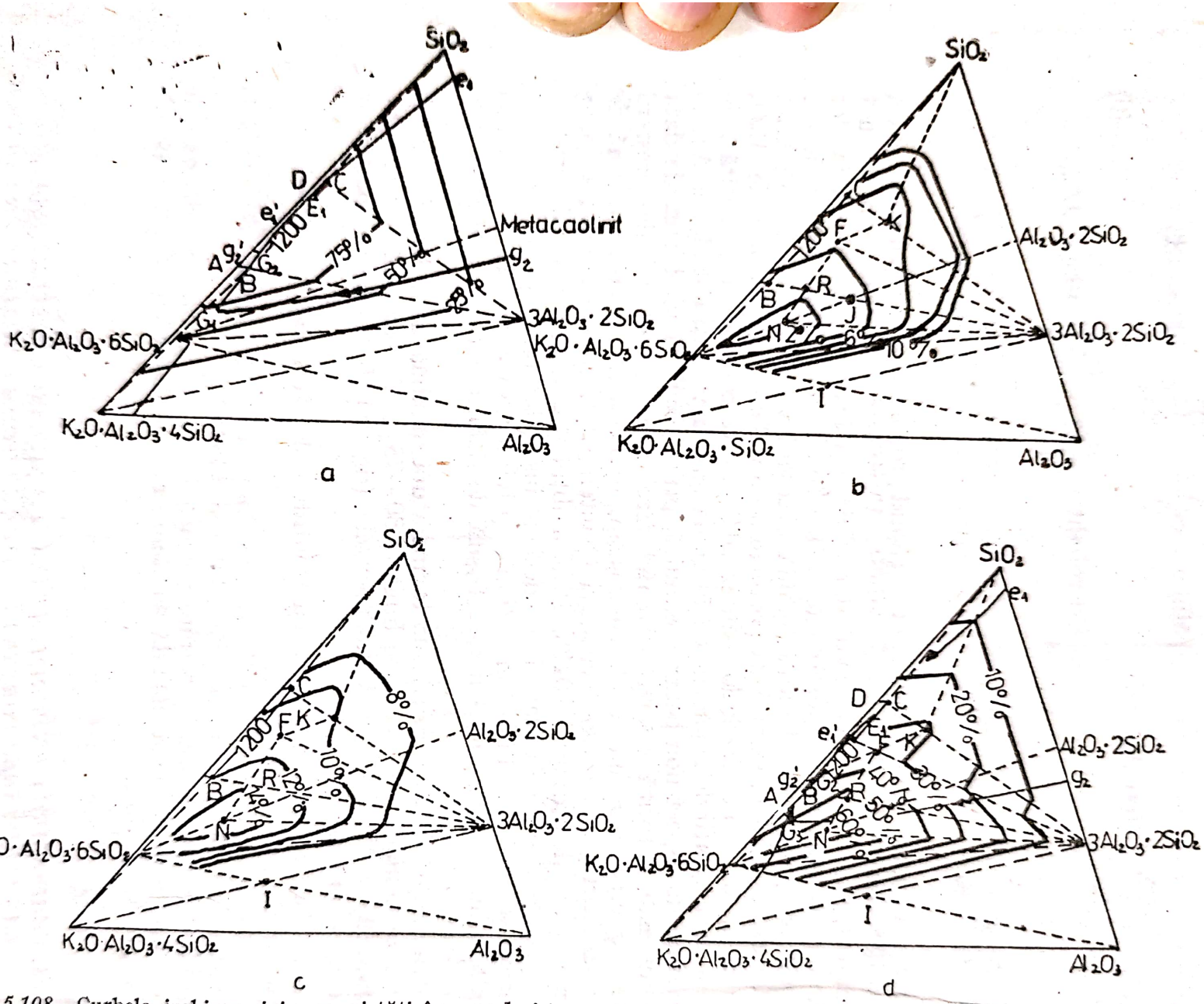


Fig. 5.108. Curbele izohigre și izoproprietăți în pseudosistemul $KAS_4-A_3S_2-SiO_2$ la 1200°C. a — curbele izohigre după ipoteza cineticii reacțiilor, conform echilibrelor termice fazale la 1200°C; b — curbele de egală porozitate la arderea, 1200°C; c — curbele de egală contracție la arderea, 1200°C; d — curbele izohigre după ipoteza topirii independente. Solacolu, Dinescu [207].

Scanned with OKEN Scanner

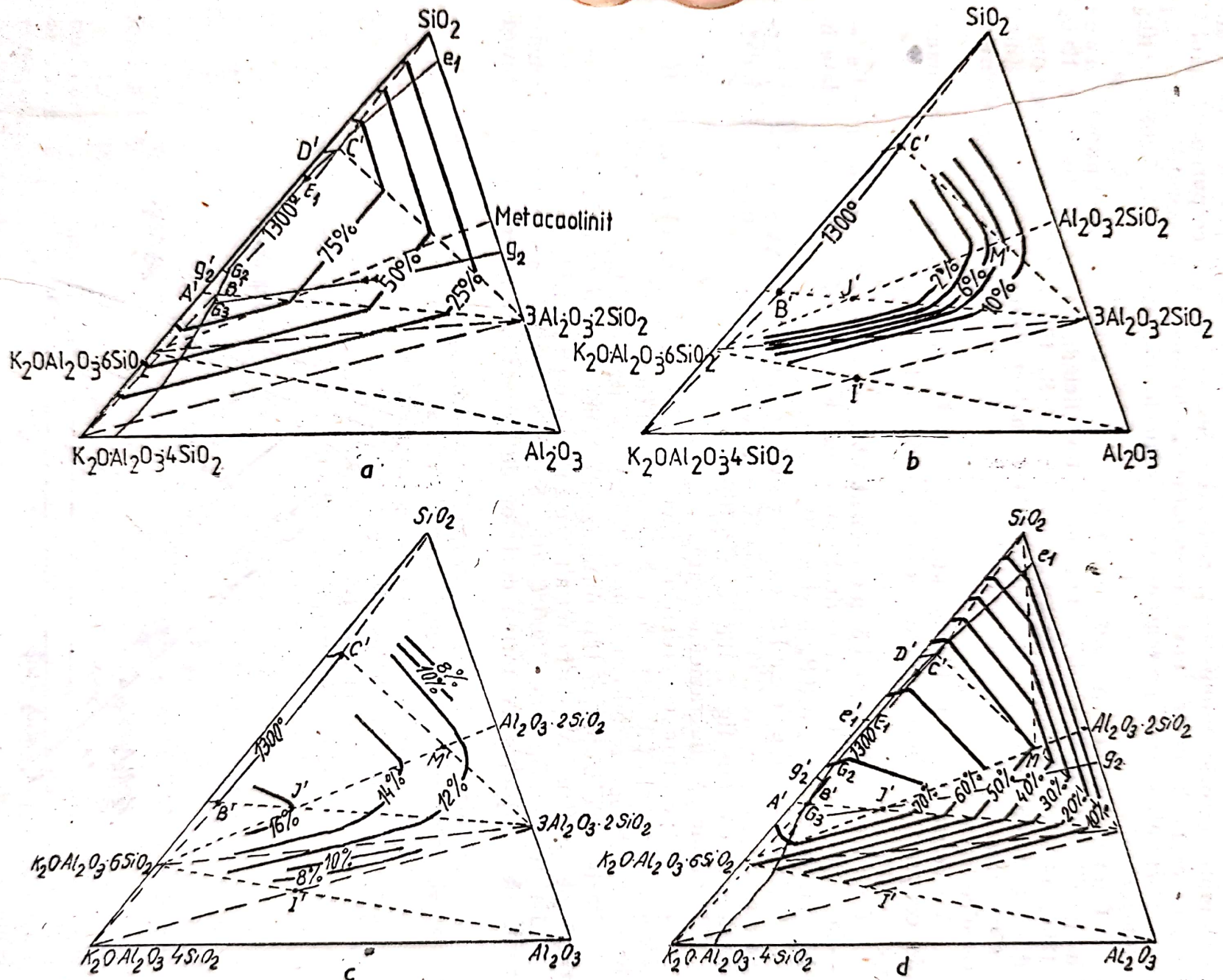


Fig. 5.109. Curbele izohigre şi izoproprietăţi în pseudosistemul $KAS_4 \cdot A_3S_2 - SiO_2$ la 1300°C; a — curbele izohigre după ipoteza cineticii reacţiilor conform echilibrelor termice fazale la 1300°C; b — curbele de egală porozitate la arderea la 1300°C; c — curbele de egală contracţie la arderea la 1300°C; d — curbele izohigre după ipoteza topirii independente la 1300°C. Solacolu, Dinescu [207].

între cantitatea de fază lichidă și proprietățile de ardere și anume: porozitatea și contracția la ardere a maselor corespunzătoare, la temperatura de ardere.

Experimental, au fost sintetizate o serie de mase de porțelan aparținînd sistemului ortoză-caolinit-cuarț, respectiv alumină. Asupra corpurilor de probă s-a procedat la determinarea contracției la ardere și a porozității.

Rezultatele sînt prezentate în diagramele din fig. 5.108; 5.109; 5.110.; sînt redate:

Curbele de egal conținut de fază lichidă — numite „izohigre" — de 25,50 și 75% conținut de fază lichidă, la temperaturile de 1200, 1300, 1400°C, în cadrul sistemului $KAS_4—A_3S_2—SiO_2$ [207] vezi diagramele din fig. 5.108, a, 5.109, a, 5.110; curbele au fost deduse cu ajutorul relațiilor grafice date în paragraful precedent, privind relațiile cantitative ale echilibrelor termice fazale.

Se constată că, izohigrele au forma de *U* deschis, cu zona de maximum de conținut de fază lichidă orientată către eutecticul ternar e_1.

Curbele de egală porozitate—numite „izoporozitate"— — la 1200°C și 1300°C în cadrul sistemului $KAS_4—A_3S_2—SiO_2$ sînt redate în diagramele din fig. 5.108, b și 5.109, b.

Curbele de egală contracție la ardere — numite „izocontracție" — la 1200° și 1300°C — în cadrul aceluiași sistem sînt redate în diagramele din fig. 5.108, c și 5.109, c.

Examinarea diagramelor arată:

La temperatura de ardere de 1200°C (fig. 5.108, a, b, c) nu există nici o concordanță între forma curbelor izohigre după ipoteza reacțiilor pe baza echilibrelor termice fazale și curbele de izoproprietate.

Curbele de izoproprietăți formează un relief cu o zonă de depresiune centrată pe punctul *N*, orientată către topiturile feldspatice.

La temperatura de 1300°C (fig. 5.109, a, b, c) forma curbelor izohigre tinde să se apropie de forma curbelor de izoproprietăți, fără să existe totuși

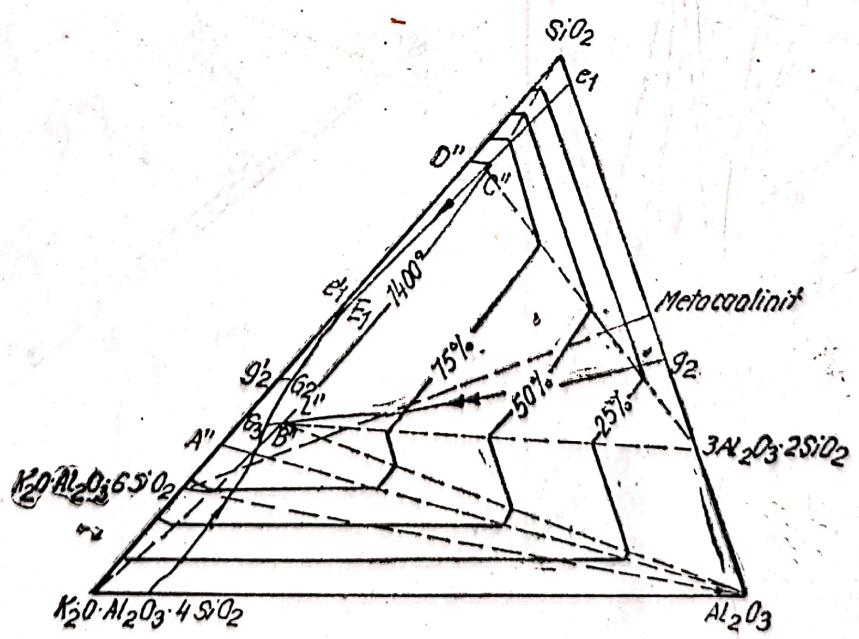


Fig. 5.110. Curbele izohigre în pseudosistemul $KAS_4—Al_2O_3—SiO_2$ la 1400°C după ipoteza reacțiilor, conform echilibrelor termice fazale. Solacolu, Dinescu [207].

Scanned with OKEN Scanner

o completă concordanță. Curbele au luat forma de U, totuși zona depresionară nu este situată în zona eutecticului ternar e_1, ci deplasată, de asemenea, către topiturile feldspatice.

La temperatura de 1400°C, se constată că alura generală a curbelor izohigre după ipoteza mecanismului reacțiilor pe baza echilibrelor termice corespunde destul de strîns cu cea a curbelor de izoproprietăți.

Datele arătate argumentează că, ipoteza cineticii reacțiilor conform relațiilor de echilibru termic fazal în procesul de vitrifiere nu este valabilă la temperatura de 1200°C; ea este parțial valabilă la temperatura de 1300°C; este valabilă numai la temperaturi ridicate, cca 1400°C; cînd se confirmă că, într-adevăr, se stabilesc relațiile de echilibru termic fazal.

5.8.5.6. *CINETICA REACȚIILOR LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR PRIN TOPIREA INDEPENDENTĂ A COMPONENȚILOR MASELOR*

Reacțiile la vitrifierea porțelanurilor mullitice (comune), în alcătuirea cărora intră caolinul, cuarțul, feldspatul, au fost urmărite microscopic.

Se observă că, cuarțul nu reacționează pînă la 1200°C și că la 1300°C reacționează parțial la suprafața de contact cu topitura feldspatică; de asemenea, se observă că, feldspatul începe topirea chiar la circa 1100°C.

La începutul arderii, masa este neomogenă. Astfel, măsurîndu-se indicele de refracție al fazei vitroase în diferitele puncte ale unei secțiuni, la menținerea temperaturii de ardere 1 și 30 ore, se obțin valori foarte diferite; numai după circa 27 ore se obține același indice de refracție al sticlei în întreaga masă. Aceasta arată că, datorită viscozității mari a fazei lichide la 1300°C, reacțiile între topitură și componenții solizi ai masei necesită un timp destul de lung.

Anomaliile arătate privind neconcordanța între proprietățile de ardere ale maselor, față de compoziția fazală dedusă după ipoteza reacțiilor de echilibru termic, au condus, prin cercetările Solacolu-Dinescu, la găsirea unei soluții teoretice, privind cinetica reacțiilor la vitrifierea porțelanurilor. În acest scop, au fost formulate premisele privitoare la mecanismul reacțiilor bazat pe topirea independentă a componenților cu temperatură joasă de topire și pe reactivitatea selectivă a componenților solizi.

La 1120°C apare o fază lichidă primară prin topirea completă a feldspatului, în cazul albitului. În cazul cînd, în compoziția brută a masei de porțelan este cuprins feldspatul ortoză, atunci apare o fază lichidă primară, ca urmare a topirii incongruente a ortozei la 1170°C; compoziția fazei lichide corespunde peritecticului g_2' (fig. 5.108, a).

La 1200°C, numai silicea amorfă, provenită din disocierea metacaolinului, se dizolvă selectiv în topitura feldspatică. Dizolvarea silicei amorfe se continuă pînă cînd compoziția fazei lichide atinge concentrația în SiO_2 corespunzătoare eutecticului e_1' (fig. 5.108, a); în cazul maselor mai bogate în caolinit (situate în diagramă deasupra liniei $A_3S_2 - e_1'$), solubilitatea silicei amorfe se continuă pînă cînd compoziția fazei lichide atinge concentrația în SiO_2 corespunzătoare topiturii de echilibru în C (fig. 5.108, a).

Scanned with OKEN Scanner

La 1200°C cuarțul cristalin, care se găsește în compoziția maselor brute, este insolubil în topitura primară feldspatică.

În ceea ce privește masele care posedă în compoziția pastei brute alumina, am admis că alumina nu se dizolvă în topitura primară, totuși, începînd cu temperatura de circa 1200°C, alumina intră în reacție în fază solidă incipientă cu SiO_2, amorf rezultat din reacția metacaolinitului. Se formează faza intermediară spinelul Al—Si.

La 1300°C, silicea amorfă, provenită din metacaolinit, devine complet solubilă în topitură avînd compoziția eutecticului e_1; cuarțul cristalin din masele brute este parțial solubil în această topitură. Pentru motivele pe care le vom dezvolta, am admis într-o primă aproximație că, la această temperatură, solubilitatea cuarțului cristalin este de numai 50% din cantitatea teoretic solubilă în condițiile de echilibru termic fazal.

La 1400°C, cuarțul cristalin din masa brută este solubil în topitură în limitele condiționate de echilibru termic fazal teoretic; la această temperatură faza lichidă posedă compoziția condiționată de relațiile de echilibru termic fazal. Începînd cu această temperatură, se stabilesc integral echilibrele termice fazale.

5.8.5.7. *RELAȚII CANTITATIVE PRIVIND CINETICA REACȚIILOR LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR PRIN TOPIREA INDEPENDENTĂ A COMPONENȚILOR MASELOR*

Plecînd de la principiile menționate mai înainte, formulele Solacolu, Dinescu permit calculul cantității de fază lichidă și faze solide în porțelanurile potasice în cazul topirii independente a constituenților, la temperaturile de 1200 și 1300°C.

Pentru a arăta marea diferență între cele două mecanisme de formare a fazelor lichide și solide, conform celor 2 ipoteze luate în considerație, se dă ca exemplu cazul unui porțelan alcalin mullitic de compoziția 47,7% caolin + + 27,4% cuarț + 24,9% feldspat. În tabelul 5.7 s-au calculat fazele lichide și solide la 1200°C după ipoteza cineticii reacțiilor, conform echilibrelor termice fazale, și ipoteza cineticii reacțiilor prin topire independentă a componenților maselor.

Tabelul 5.7

Calculul comparativ al fazelor în echilibru conform mecanismului celor două ipoteze

Fazele prezente	Ipoteza echilibrelor termice fazale	Ipoteza topirii independente
Faza liq. 1200 C	60,1 %	23,0 %
Faze solide 1200°C mullit	25,5 %	27,6 %
Faze solide 1200°C SiO_2	13,4 %	36,5 %
Faze solide 1200°C leucit	—	12,9 %

Scanned with OKEN Scanner

Formulele de calcul pentru conținutul de fază lichidă prin topire independentă, astfel stabilite, au fost folosite la trasarea diagramelor curbelor izohigre (fig. 5.108, d și 5.109, d).

5.8.5.8. *VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A IPOTEZEI CINETICII REACȚIILOR LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR PRIN TOPIREA INDEPENDENTĂ A COMPONENȚILOR MASELOR*

Ca și la alineatul anterior, se caută să se facă corelarea între proprietățile maselor ceramice arse la 1200°C și 1300°C, determinate experimental, și conținutul de fază lichidă la 1200°C și 1300°C calculat conform ipotezei topirii independente. Rezultatele sînt prezentate în diagrame.

Curbele de egal conținut de fază lichidă „izohigre", formate prin topire independentă la 1200°C a maselor în sistemul KAS_4—A_3S_2—SiO_2 (fig. 5.108, d). Forma generală a curbelor cuprinde un mamelon cu vîrful în N. Mamelonul prezintă pante cu variații continue pentru fiecare din cîmpurile reprezentînd diferitele tipuri de mecanisme de formare a fazelor; pantele curbelor prezintă inflexiuni în lungul dreptelor limită: N—A_3S_2, N—KAS_6, N—F, F—K, K—SiO_2, K—A_3S_2 și e_1'—A_3S_2, formînd astfel creste. Inflexiunile sînt datorite mecanismelor diferite ale reacțiunilor de formare a fazelor.

Curbele de egal conținut de fază lichidă — „izohigre" — formate prin topire independentă la 1300°C a maselor din același sistem (fig. 5.109, d). Elaborarea diagramelor curbelor izohigre la 1300°C, conform premiselor menționate anterior, duce la șiruri de curbe care alcătuiesc un mamelon în formă de *U*; mamelonul curbelor izohigre diferă în cazul examinat privitor la mecanismul reacțiunilor pe baza echilibrelor termice fazale. Diferența constă în aceea că, zona de maximum de fază lichidă apare deplasată către masele cu conținut de feldspat, din cauza solubilității parțiale a cuarțului.

Curbele sînt continue în cadrul unui aceluiași cîmp și prezintă inflexiuni în lungul dreptelor limită, datorită trecerii de la un tip de mecanism de topire independentă la un alt tip.

Curbele de egală porozitate și egală contracție la ardere, 1200 — 1300°C, în cadrul sistemului KAS_4—A_3S_2—SiO_2, sînt cele redate în diagramele din fig. 5.108, b și c, respectiv din fig. 5.109, b și c.

Examinarea diagramelor arată un pregnant paralelism între alura generală a curbelor izohigre și a celor de izoproprietate atît la 1200°C cît și la 1300°C.

Datele arătate argumentează că, ipoteza cineticii reacțiilor, la vitrifierea prin topirea independentă a componenților maselor, conform premiselor menționate, este cea valabilă. Cinetica mecanismelor reacțiilor de vitrifiere a maselor ceramice, bazată pe apariția incipientă la 1200°C a topiturilor independente și tranziția succesivă către 1400°C la topituri corespunzînd relațiilor de echilibru termic fazal, explică anomaliile semnalate ale proprietăților de ardere.

În tehnica arderii porțelanurilor interesează în primul rînd modul cum progresează formarea fazei lichide în funcție de ridicarea temperaturii la ardere.

Scanned with OKEN Scanner

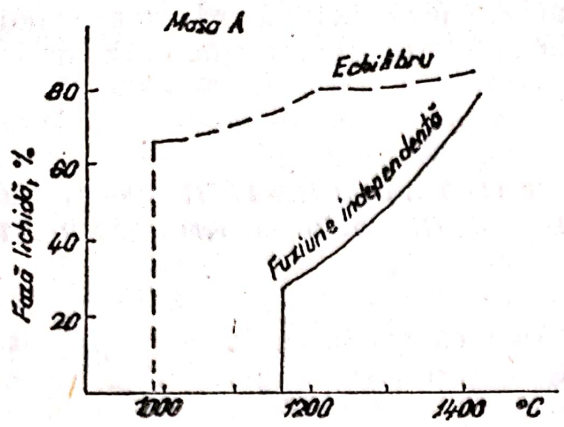


Fig. 5.111. Cinetica procesului de vitrifierea porțelanurilor alcanice. Solacolu, Dinescu [207].

Cinetica procesului de vitrifiere a maselor ceramice este în măsură să aducă precizări cantitative privind formarea fazei lichide în raport cu creșterea temperaturii de ardere; aceasta se poate calcula după formulele stabilite. Pentru exemplificare se redă în diagrama din fig. 5.111 [207] cazul unei mase de porțelan de compoziție: 50% caolinit +25% cuarț + 25% feldspat. În grafic este reprezentată, prin linia punctată creșterea conținutului de fază lichidă după ipoteza echilibrului termic fazal, și prin linia continuă, aceeași mărime calculată după ipoteza topirii independente. Se remarcă marea diferență între cele două mecanisme ale procesului de vitrifiere: mecanismul conform echilibrului termic fazal implică o b r u s c ă i n t r a r e î n v i t r i f i e r e, începînd de la temperaturi joase la circa 1000 °C; în timp ce mecanismul conform topirii independente implică o p r e g r e s i u n e l e n t ă a v i t r i f i e r i i î n r a p o r t c u t e m p e r a t u r a, ceea ce avantajează procesul de ardere.

5.9. *ALUMINOSILICAȚII ALCALINO-PĂMÎNTOȘI*

5.9.1. SISTEMUL $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Aluminosilicații de magneziu. Sînt cunoscuți următorii aluminosilicați de magneziu:

C o r d i e r i t u l, $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$, este incongruent a 1460 °C, disociindu-se în mullit și topitură: $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \overset{1460°C}{\rightleftharpoons} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 +$ + liq: cristalizează în prisme rombice. Prezintă izomorfie parțială, adiționînd silice; cristalele mixte limită corespund raportului molar $2MgO : 2Al_2O_3 : 6SiO_2$. Se atribuie cordieritului trei stări polimorfe: β-cordierit $\overset{830°C}{\rightleftharpoons}$ α-cordierit; γ-cordieritul este o formă polimorfă monotropă care la 1000 °C se transformă în α-cordierit: γ-cordierit $\overset{\sim 1000°C}{\longrightarrow}$ α-cordierit. Forma α cristalizează rombic, forma β hexagonal. Se găsește în porțelanurile magnezitice electrotehnice și în porțelanul de steatit pentru bujiile motoarelor cu explozie. Este un component valoros, caracterizat prin conductivitate electrică mică și coeficient de dilatație termică foarte scăzut.

S a f i r i n u l, $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, este un compus incongruent la 1475 °C care se disociază în $MgO \cdot Al_2O_3$ + liq; cristalizează monoclin.

P i r o p u l (granatul magnezian), $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, este un aluminosilicat de magneziu care se găsește în natură. Încercările de a-l obține sintetic, la presiune normală, nu au dat rezultate, probabil că se formează în alte condiții de presiune; de aceea, el nu apare pe diagrama de echilibru termic a sistemului ternar; cristalizează cubic.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Relaţiile de echilibru termic împart sistemul în 9 subsisteme ternare (fig. 5.112). [208—210]. Subsistemul I este un sistem ternar elementar, cu un eutectic ternar în interiorul său. Subsistemele II, III, IV, V, VI, VII, VIII şi IX formează un sistem ternar complex, avînd doi compuşi binari incongruenţi (MS şi A_3S_2) şi doi compuşi ternari incongruenţi ($M_2A_2S_5$ şi $M_4A_5S_2$). Acest sistem ternar complex se deduce din cazurile elementare studiate anterior şi anume subsistemele II şi III corespund unui sistem ternar cu compus binar incongruent (*MS*), după tipul discutat în fig. 4.55; subsistemele IV—IX alcătuiesc două sisteme ternare cu doi compuşi ternari incongruenţi după tipul indicat în exemplul din fig. 4.63.

Sistemul ternar $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ prezintă interes pentru refractarele magnezitice, şi anume subsistemul I cuprinde mase cu periclaz (MgO) care prin

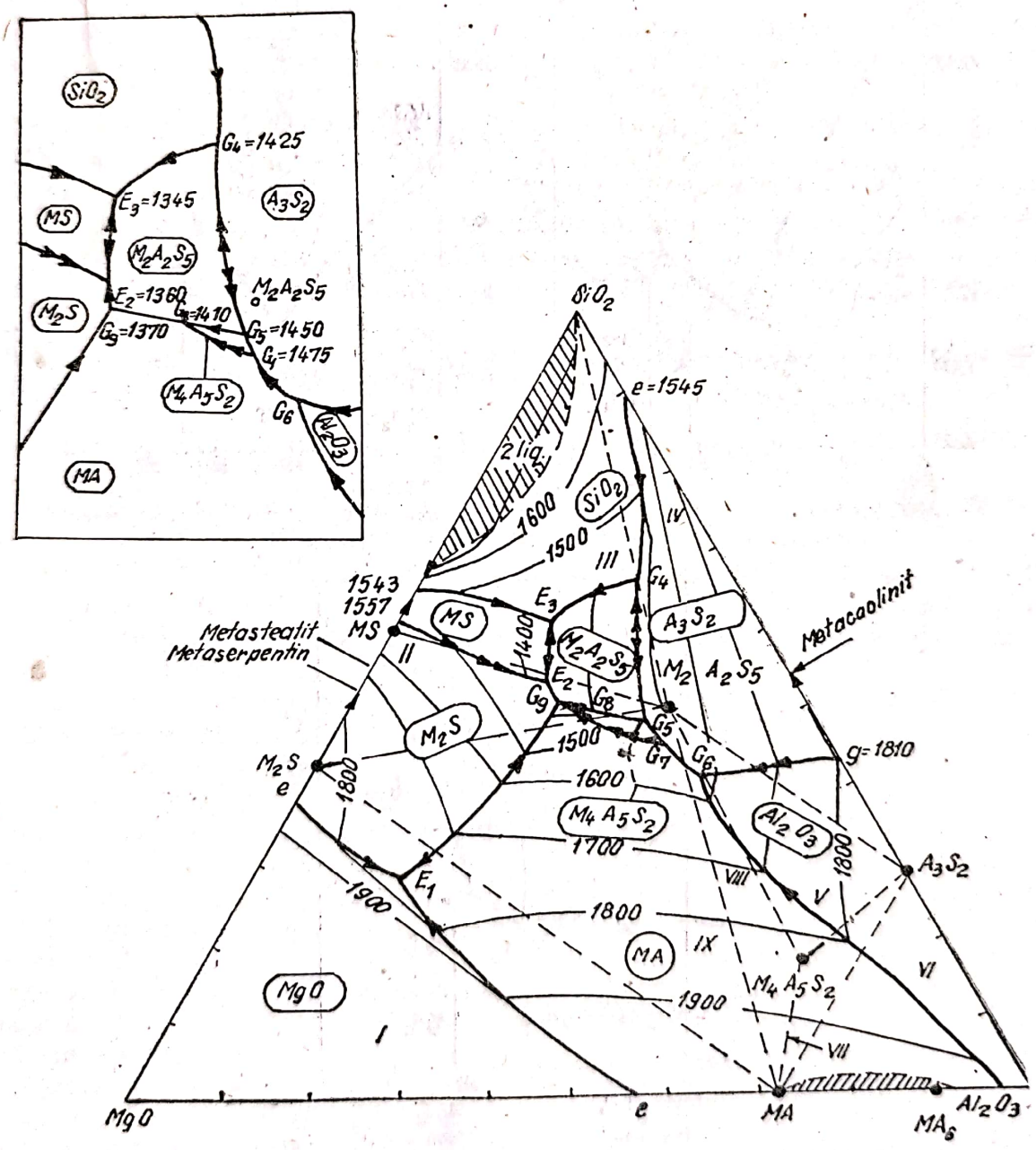


Fig. 5.112. Sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Rankin, Merwin [208]; Greig [209]; Forster [210].

Scanned with OKEN Scanner

definiţie sînt refractarele magnezitice. Eutecticul de care ascultă masele acestui subsistem este un eutectic de temperatură foarte înaltă 1700 °C, de unde se deduce valoarea refractară a acestor mase.

Sistemul mai prezintă interes pentru porţelanurile magnezitice cu conţinut de cordierit. Regulile de parageneză fazală ale sistemului arată că masele ceramice cu conţinut de cordierit pot fi situate în subsistemele II, III, IV, V, VIII şi IX. Subsistemele II şi III sînt mai avantajoase, întrucît au eutecticele cele mai coborîte, la 1360 °C, respectiv 1345 °C, ceea ce avantajează vitrifierea. Aceste mase se obţin din amestecuri de serpentin-caolin, clinoenstatit-caolin, steatit-caolin. Masele cordieritice se găsesc pe linia care uneşte punctele, reprezentînd metaserpentin ($3MgO \cdot 2SiO_2$) — metacaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), sau pe dreapta

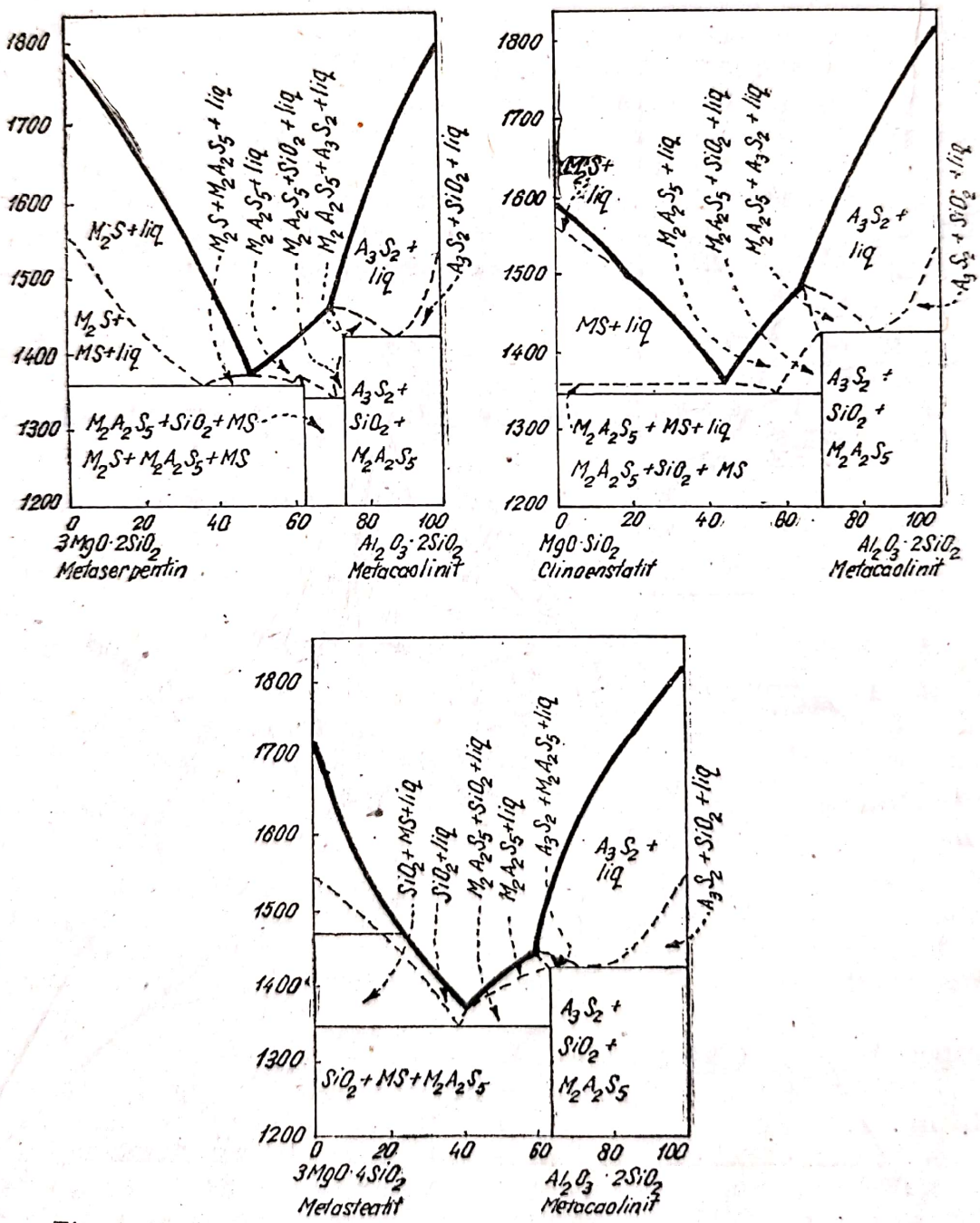


Fig. 5.113. Secţiuni politermice prin sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, privind masele cu cordierit. Stone [211].

Scanned with OKEN Scanner

clinoenstatit ($MgO \cdot SiO_2$) — metacaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) sau pe dreapta metasteatit ($3MgO \cdot 3SiO_2$) — metacaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Secțiuni politermice în acest sistem, pe dreptele menționate sînt figurate în diagramele din fig. 5.113 [131].

Pe aceste secțiuni, pentru un amestec de anumită compoziție, se pot urmări fazele primare, secundare și ternare care apar în timpul tratamentului termic; de asemenea, se pot face aplicații cantitative asupra fazei lichide la procesul vitrifierii.

5.9.2. SISTEMUL $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

Aluminosilicații de calciu. Aluminosilicații de calciu cunoscuți:

Anortitul (feldspatul de calciu), $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, este congruent, cu punct de topire la 1550°C; cristalizează în lamele tricline. Este un compus care se găsește în rocile eruptive și în silicații tehnici, ca zgurile metalurgice acide.

Gehlenitul, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, este congruent, cu punct de topire 1590°C; cristalizează în forme cristaline patratice.

Grosularul (Granatul) $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$, este incongruent în fază solidă de aceea, la presiunea normală, nu apare în prezența fazei lichide și nu figurează în diagrama de echilibru a sistemului. Nu apare în silicații tehnici, ci numai în mineralele care s-au format la presiuni ridicate. Cristalizează cubic.

Aluminosilicatul tricalcic, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, este incongruent în stare solidă, descompunîndu-se:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \overset{1335°C}{\rightleftharpoons} 2CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3$$

și de aceea nu apare ca component de echilibru în prezența fazei lichide în diagrama de echilibru a sistemului ternar. Cristalizează fibros rombic.

Sistemul $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ este primul sistem ternar studiat în chimia silicaților între 1907—1915, pentru care a fost necesar să se experimenteze peste 7000 analize termice. Ulterior, s-au întreprins în completare unele cercetări care au adus modificări de mică importanță.

Relațiile de echilibru termic împarte sistemul în 15 subsisteme (fig. 5.114). [212, 213]. Subsistemele I, II și III alcătuiesc un sistem ternar complex, cu doi compuși binari incongruenți (C_3S și C_3A), după tipul discutat în cazul din fig. 4.57; aici apare un compartiment îngust egG_1G_2, în care silicatul tricalcic cristalizează primar în topituri ternare de anumită compoziție; masele aferente subsistemelor I, II și III ascultă de peritecticele G_1, G_2, respectiv eutecticul e_3. Subsistemele IV și V alcătuiesc un sistem ternar, cu compus binar congruent (C_2AS) în sistemul binar, dar incongruent în cadrul sistemului ternar, după cazul discutat la exemplul din fig. 4.59; aici apar peritecticul G_5 și eutecticul e_4. Subsistemele VI și VII sînt sisteme cu peritecticele G_6 respectiv G_7, din aceleași motive ca și la cazul subsistemului V. Subsistemele VIII și IX formează un sistem ternar cu compus binar incongruent, după exemplul din fig. 4.57, cărora le corespunde peritecticul G_9, respectiv eutecticul e_8. Subsistemele X și XI formează un sistem ternar cu compus binar incongruent (A_3S_2) de același tip (fig. 4.57). Subsistemele XII și XIII sînt sisteme ternare elementare, fiecare cu cîte un eutectic e_{12} și e_{13} situate în interiorul triunghiurilor.

Scanned with OKEN Scanner

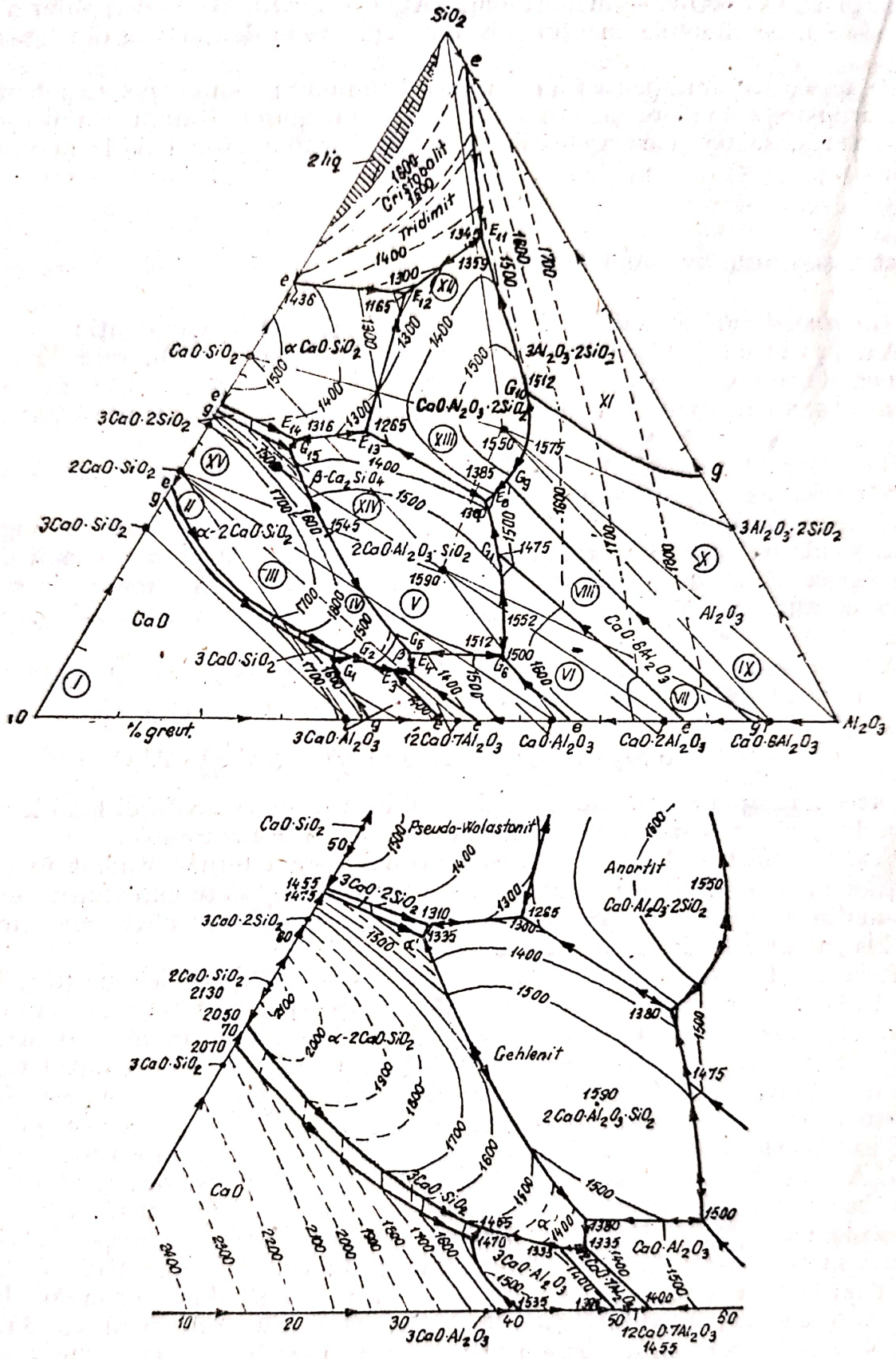


Fig. 5.114. Sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Rankin, Wright [212]; Welch, Gutt [213].

Scanned with OKEN Scanner

Subsistemele XIV și XV alcătuiesc în sistem ternar cu un compus binar (C_3S_2) incongruent, după tipul dat în fig. 4.57; le corespunde peritecticul G_{15} și eutecticul e_{14}.

Sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ arată rolul fondant al CaO față de masele de $SiO_2-Al_2O_3$, precum și rolul fondant al Al_2O_3 față de masele sistemului SiO_2-CaO; de asemenea, cantități mici, 5—8% SiO_2, sînt fondante față de masele sistemului Al_2O_3-CaO.

Eutecticul ternar cel mai coborît $e_{12} = 1170°C$ este situat în regiunea topiturilor bogate în SiO_2, ceea ce prezintă interes pentru chimia sticlei. De asemenea, eutecticele ternare coborîte sînt $e_{13} = 1265°C$ și $e_{14} = 1310°C$; aceste topituri corespund zgurilor metalurgice acide, care se topesc mai ușor decît zgurile metalurgice bazice, care corespund subsistemului XV.

O deosebită importanță pentru chimia cimentului portland prezintă subsistemul II, în care apare ca component de parageneză alitul (C_3S), componentul valoros care imprimă rezistența cimenturilor. Subsistemele IV și VI prezintă importanță pentru chimia cimentului aluminos; aici apar drept componenți de parageneză CA și CA_2, care au proprietăți de întărire hidraulică remarcabile.

5.9.3. SISTEMUL $BaO-Al_2O_3-SiO_2$

Aluminosilicații de bariu. În afara silicaților de bariu și anume:

Sanbornitul $BaO \cdot 2SiO_3$ care este compus incongruent;

Trisilicatul de bariu $2BaO \cdot 3SiO_2$, compus congruent;

Metasilicatul de bariu $BaO \cdot SiO_2$, compus congruent;

Ortosilicatul de bariu, $2BaO \cdot SiO_2$, compus incongruent, mai cunoscuți sînt doi aluminosilicați de bariu și anume:

Celsianul, $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, care este feldspatul de bariu; compusul este congruent;

Disilicatul trialuminat tribaric, $3BaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, este compus incongruent.

Sistemul $BaO-Al_2O_3-SiO_2$. Relațiile de echilibru termic împart sistemul în 13 subsisteme (fig. 5.115):

Subsistemele I, II, III și XIII alcătuiesc un sistem ternar cu doi compuși binari incongruenți; mullitul (A_3S_2) și sanbornitul (BS_2); ascultă de eutecticul e_1, respectiv peritecticele G_2, G_3 și G_{13}. Subsistemele IV și V sînt sisteme ternare elementare, cu eutecticele e_4 și e_5. Subsistemele VI, VII, VIII și IX reprezintă un sistem complex cu doi compuși incongruenți; B_2S și $B_3A_3S_2$; ascultă de eutecticul e_6 și de peritecticele G_7 respectiv G_8 și G_9. Subsistemele X, XI și XII alcătuiesc un sistem ternar cu compus binar incongruent BA_6; ascultă de peritecticul G_{10}, eutecticul e_{11}, respectiv peritecticul G_{12}.

Sistemul $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ arată rolul fondant al BaO față de masele sistemului $SiO_2-Al_2O_3$, precum și rolul fondant al Al_2O_3 față de masele sistemului SiO_2-BaO.

Eutecticul ternar cu temperatură cea mai coborîtă e_1 este situat în regiunea topiturilor bogate în SiO_2, ceea ce prezintă interes pentru chimia sticlelor. Subsistemul I prezintă de asemenea interes pentru chimia porțelanurilor barice mullitice.

Scanned with OKEN Scanner

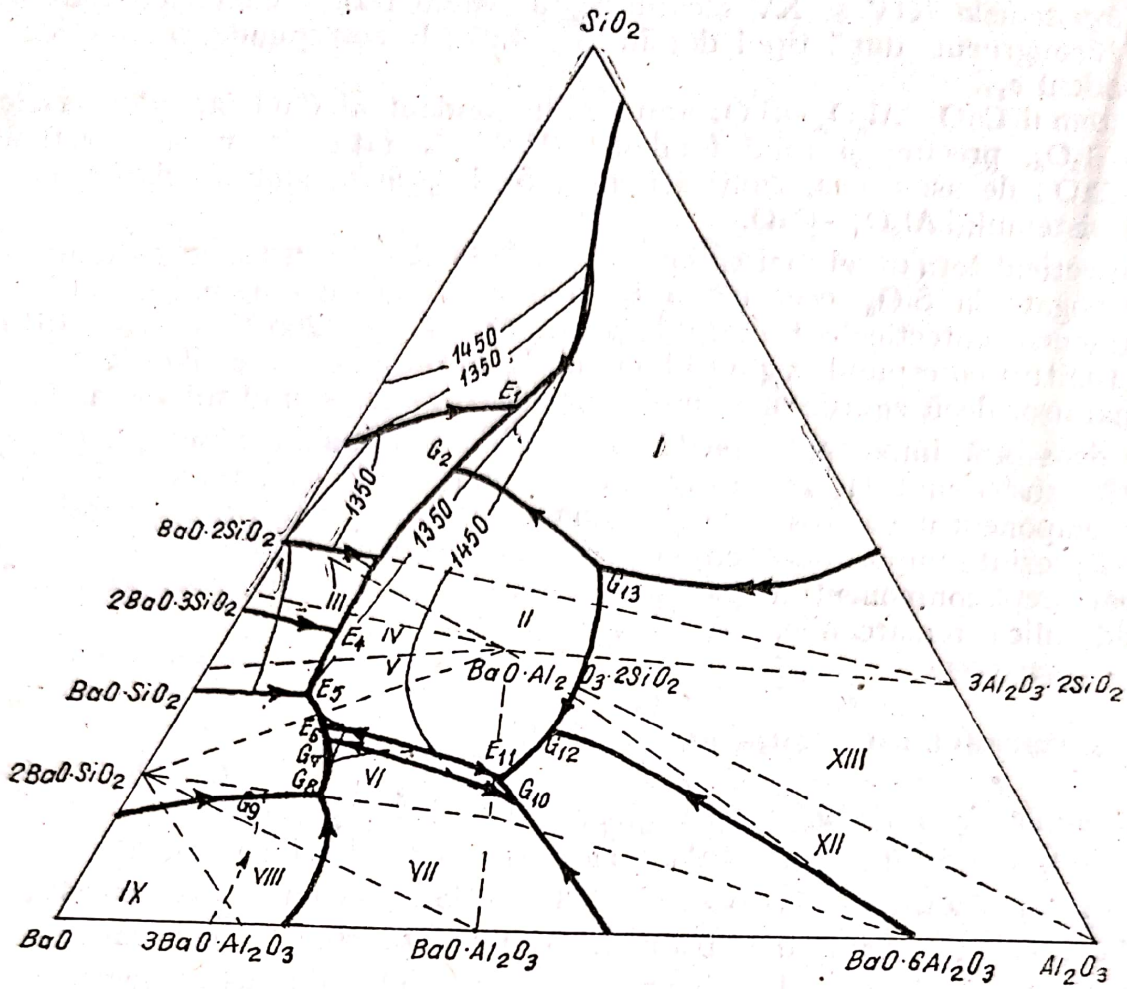


Fig. 5.115. Sistemul $BaO-Al_2O_3-SiO_2$. Toropov, Galakov, Bondar [214].

5.9.4. CINETICA CHIMICĂ LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE

Din această grupă de porțelanuri fac parte masele de aluminosilicați, în care cationul este Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} etc. Mai de aproape studiate sînt masele ceramice de aluminosilicații de magneziu și bariu.

5.9.4.1. *LOCUL PORȚELANURILOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE ÎN SISTEMELE $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ ȘI $CaO-Al_2O_3-SiO_2$*

Locul porțelanurilor în sistemele respective a fost stabilit prin cercetările lui Solacolu și Dinescu, încadrînd masele care îndeplinesc atributele porțelanurilor în următoarele limite: temperatura de ardere 1350—1450°C; cantitatea de fază lichidă, în limita temperaturilor respective, este cuprinsă între 50 și 75%.

În diagramele sistemelor ternare $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ și $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (fig. 5.116, 5.117, 5.118 [215], izotermele de 1350°, respectiv 1450° delimitează zona topiturilor, între limitele 1350—1450°C;

Scanned with OKEN Scanner

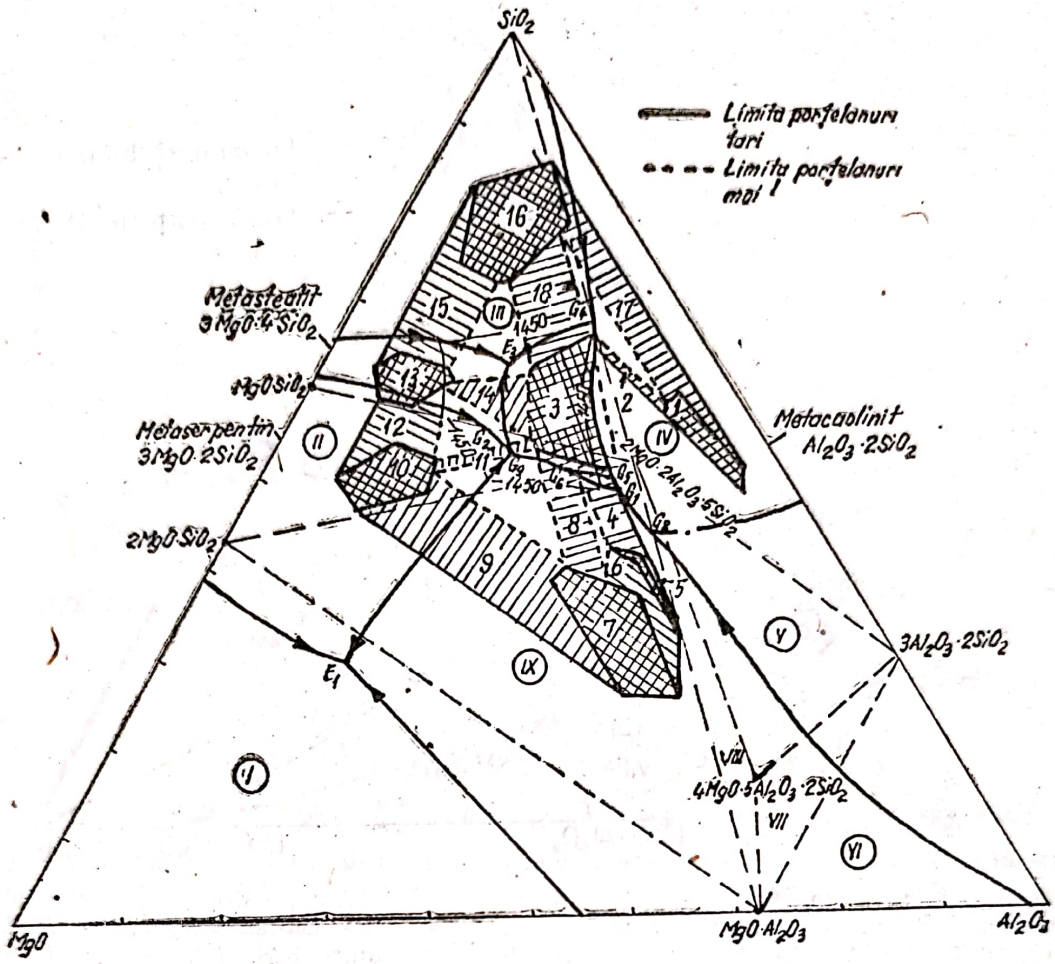


Fig. 5.116. Locul porțelanurilor magnezitice în sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Solacolu, Dinescu [215]. 1 — porțelanuri mullitice; 2 — mullit-cordieritice; 3 — cordieritice; 4 — cordierit-safirinice; 5 — safirinice; 6 — safirin-spinelice; 7 — spinelice; 8 — spinel-cordieritice; 9 — spinel-forsteritice; 10 — forsteritice; 11 — forsterit-cordieritice; 12 — forsterit-enstatice; 13 — enstatice; 14 — enstatit-cordieritice; 15 — enstatit-cristobalitice; 16 — cristobalitice; 17 — cristobalit-mullitice; 18 — cristobalit-cordieritice.

aceasta este zona topiturilor la limita inferioară și superioară a temperaturii de ardere, încadrînd masele care după ardere sînt mase vitroase (sticle).

Zona porțelanurilor. În diagrame au fost trasate zonele maselor ceramice care, la temperatura 1350—1450°C, au cantitatea de fază lichidă cuprinsă între 50 și 75%. Zona porțelanurilor înconjoară zona topiturilor; ea este determinată de două limite: „limita porțelanurilor moi" în apropierea zonei topiturilor, încadrează porțelanurile care se ard la temperatură joasă și au cantitatea mare de fază lichidă; „limita porțelanurilor tari", care delimitează masele ce se ard la temperatură ridicată și au cantitate mică de fază lichidă.

Zona porțelanurilor este compartimentată după natura constituenților cristalini în echilibru la temperatura de vitrifiere; se disting: porțelanuri unare, care au un singur constituent cristalin în echilibru cu faza lichidă la temperatura de ardere, și porțelanuri polinare, la care doi sau mai mulți constituenți cristalini stau în echilibru cu faza lichidă. Diagramele indică locul tipurilor de porțelan alcalino-pămîntoase.

Scanned with OKEN Scanner

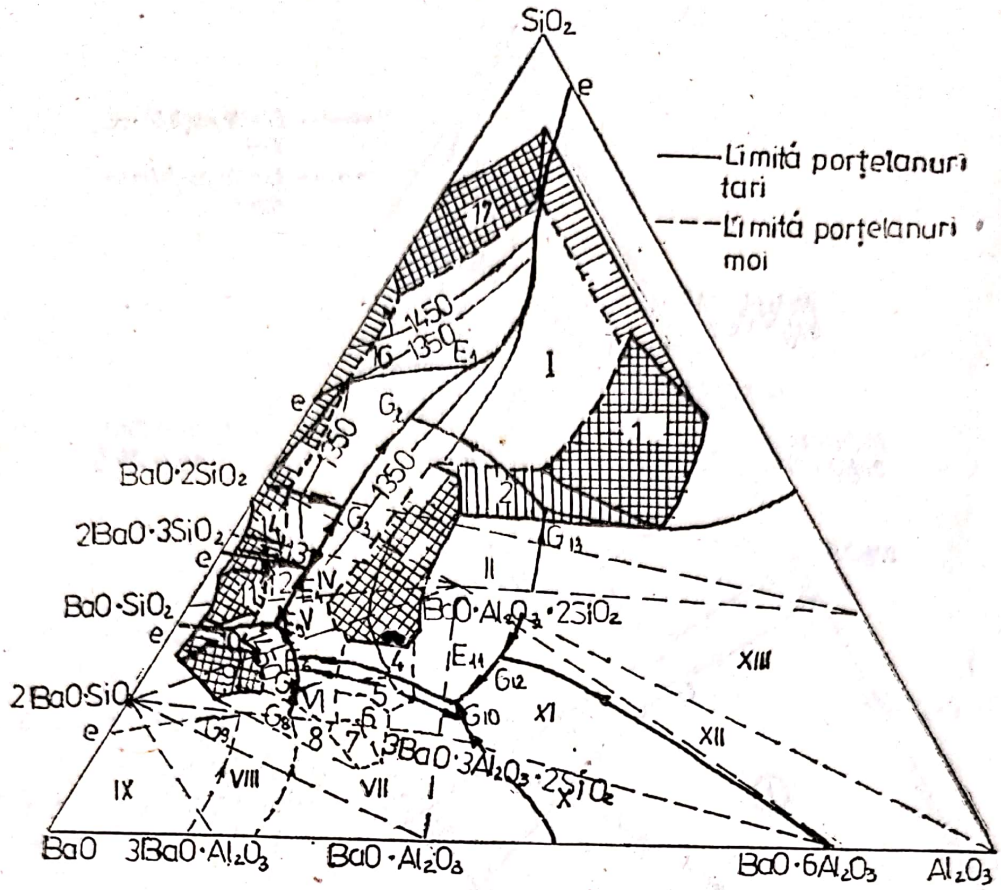


Fig. 5.117. Locul porțelanurilor barice în sistemul $BaO-Al_2O_3-SiO_2$. Solacolu, Dinescu. 1 — porțelanuri mullitice; 2 — mullit-celsianice; 3 — celsianice; 4 — celsian-$B_3A_3S_2$; 5 — $B_3A_3S_2$; 6 — porțelanuri $B_3A_3S_2$—BA; 7 — porțelanuri BA; 8 — porțelanuri B_2S—BA; 9 — porțelanuri B_2S; 10 — porțelanuri B_2S—BS; 11 — porțelanuri BS; 12 — porțelanuri BS—B_2S_3; 13 — porțelanuri B_2S_3; 14 — porțelanuri BS-sanbornitice; 15 — sanbornitice; 16 — sanbornit-cristobalitice; 17 — cristobalitice; 18 — cristobalit-mullitice.

5.9.4.2. *RELAȚIILE DE ECHILIBRU TERMIC FAZAL LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE*

Porțelanurile magnezitice sînt cuprinse în următoarele subsisteme:

Subsistemul II; $M_2S-M_2A_2S_5-MS$ (fig. 5.116), cuprinde porțelanurile magnezitice forsteritice, forsterit-enstatitice și forsterit-cordieritice. Masele ascultă de peritectic G_2, cu punct de topire la 1360 °C.

Subsistemul III; $MS-M_2A_2S_5-SiO_2$, grupează porțelanurile magnezitice enstatitice, enstatit-cristobalitice, cristobalitice, cristabalit-cordieritice, enstatit-cordieritice și cordieritice. Eutecticul e_3 al subsistemului este de 1345 °C.

Subsistemul IV; $SiO_2-M_2A_2S_5-A_3S_2$, grupează porțelanurile magnezitice cristobalit-mullitice, mullitice, mullit-cordieritice, ale căror peritectic G_4 are topirea la 1425 °C.

Subsistemul IX; $MA-M_2S-M_2A_2S_5$, grupează porțelanurile magnezitice spinelice, spinel-cordieritice, spinel-forsteritice, cordierit-safirinice, safirinice, safirin-spinelice; peritectic corespunzător G_9 este la 1370 °C.

Se observă că, porțelanurile corindonice necesită temperaturi de sintetizare peste 1450 °C.

Scanned with OKEN Scanner

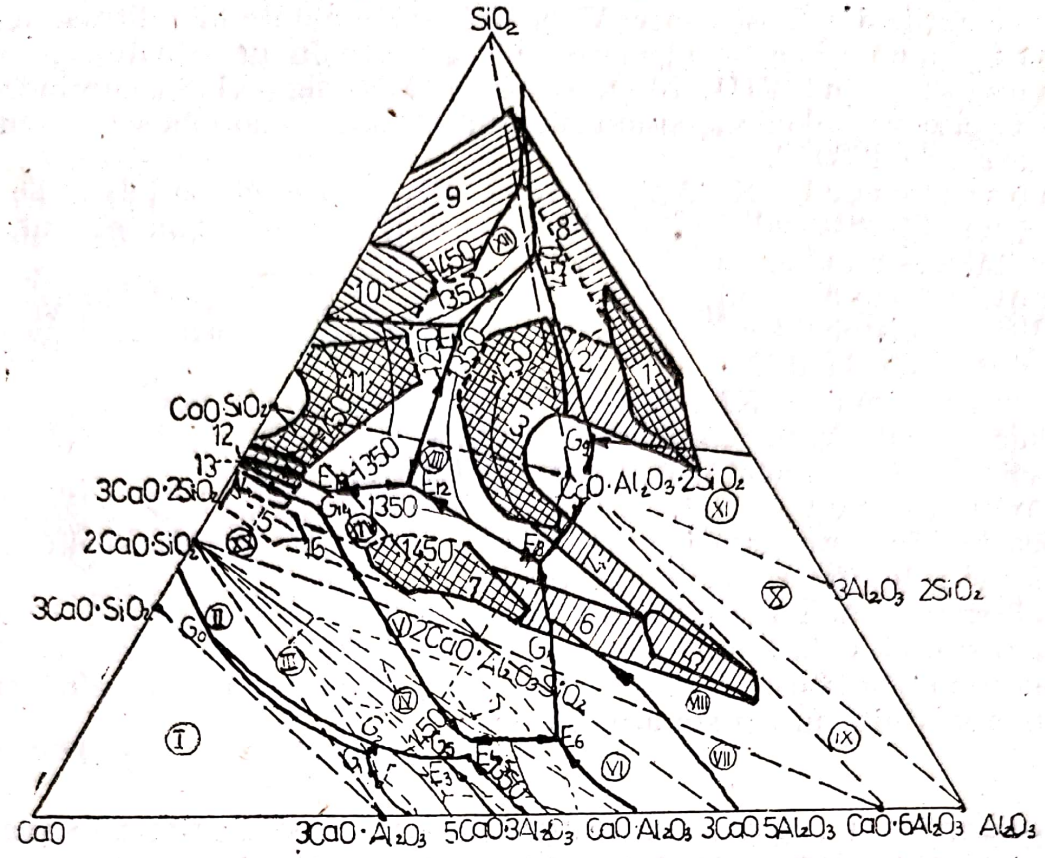


Fig. 5.118. Locul porțelanurilor calcice în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Solacolu, Dinescu [215]. 1 — porțelanuri mullitice; 2 — mullit-anortitice; 3 — anortitice; 4 — anortit-corindonice; 5 — corindonice; 6 — corindon-gehlenitice; 7 — gehlenitice; 8 — mullit-cristobalitice; 9 — cristobalitice; 10 — cristobalit-wollastonitice; 11 — wollastonitice; 12 — wollastonit-rankinitice; 13 — rankinitice.

Porțelanurile barice sînt grupate în următoarele subsisteme:

Subsistemul I; $SiO_2-BS_2-A_3S_2$ (fig. 5.117), cuprinde porțelanurile barice mullitice, mullit-celsianice, celsianice, cristobalitice, cristobalit-mullitice, sanbornit-cristobalitice, sanbornitice. Eutecticul e_1 al aparagenezei are punctul de topire la 1240 °C.

Subsistemul II, $BS_2-A_3S_2-BAS_2$, grupează și porțelanurile barice celsianice, avînd peritecticul G_2, cu topirea la 1250 °C.

Subsistemul III, $BS_2-BAS_2-B_2S_3$, grupează porțelanurile barice celsianice și trisilicat dibarice; peritecticul corespunzător G_3 are punctul de topire la 1280 °C.

Subsistemul IV; $B_2S_3-BS-BAS_2$, cuprinde porțelanurile barice celsianice, trisilicat dibarice, trisilicat dibaric-silicat monobarice și silicat monobarice; cu eutecticul e_4, avînd topirea la 1320 °C.

Subsistemul V, $BAS-B_2S-BAS_2$, cuprinde porțelanurile barice celsianice, silicat monobarice, silicat dibarice și are eutecticul e_5, cu punctul de topire la 1360 °C.

Subsistemul VI, $BAS_2-B_2S-B_3A_3S_2$, cuprinde porțelanurile barice celsianice, celsianic-trialuminat disilicat tribarice, trialuminat-disilicat tribarice, aluminat-monobarice, trialuminat disilicat tribaric-aluminat monobarice, silicat dibarice, silicat dibaric-aluminat monobarice. Ascultă de eutecticul e_6, de 1330 °C.

Subsistemul VII; $B_2S-B_3A_3S_2-BA$, grupează porțelanurile aluminat monobarice, aluminat monobaric-silicat dibarice și trialuminat disilicat tribaric-aluminat monobaric. Ascultă de peritecticul G_7, de 1340 °C.

Scanned with OKEN Scanner

Porțelanurile din subsistemele VI și VII au stabilitate hidrolitrică mai mică.

Porțelanurile calcice sînt grupate în următoarele parageneze

Subsistemul VIII, $Al_2O_3—C_2AS—CAS_2$ (fig. 5.118), cuprinde porțelanurile calcice corindonice, corindonic-gehlenitice și anortitic-corindonice, are eutecticul e_8, de 1380°C.

Subsistemul X, $A_3S_2—CAS_2—SiO_2$, grupează porțelanurile calcice mullitice, mullit-cristobalitice, mullit-anortitice, anortitice; eutecticul e_{10}, de care ascultă aceste mase, este de 1345°C.

Subsistemul XI, $SiO_2—CS—CAS_2$, grupează porțelanurile calcice cristobalitice, cristobalit-wollastonice, wollastonice și anortitice, depinzînd de eutecticul e_{11}, de 1170°C.

Subsistemul XII, $CS—CAS_2—C_2AS$, cuprinde porțelanurile calcice wollastonice, gehlenitice, coridoni-gehlenitice și anortitice. Eutecticul e_{12} al acestui subsistem are punctul de topire de 1265°C.

Subsistemul XIII, $CS—C_2S_2—C_2AS$, cuprinde porțelanurile calcice wollastonitice, wollastonit-rankinitice, rankinitice, rankinit-belitice, belit-gehlenitice și gehlenitice, avînd eutecticul e_{13} la 1310°C.

Se observă că anumite tipuri de porțelanuri, ca de exemplu cel corindonic, nu poate fi sinterizat la temperatura uzuală de 1450°C în sistemele de aluminosilicați alcalino-pămîntoși, deoarece eutecticele aferente paragenezelor cu corindon au temperaturi mult peste această limită.

5.9.4.3. *CINETICA REACȚIILOR LA VITRIFIEREA PORȚELANURILOR ALCALINO-PĂMÎNTOASE CONFORM RELAȚIILOR DE ECHILIBRU TERMIC FAZAL*

Reacțiile în fază solidă sînt cele discutate anterior.

Reacțiile în prezența fazei lichide, la temperaturi peste 1350°C, stabilite prin cercetările noastre, au la bază echilibrele termice fazale; ele se urmăresc cu ajutorul diagramelor, corespunzînd paragenezelor în care se încadrează fiecare tip de porțelanuri.

După compoziția sa se fixează locul porțelanului în diagrama subsistemului din care acesta face parte și se construiește traseul de topire. Prin ridicarea temperaturii, traseul de topire se deplasează pe curba limită corespunzătoare; compoziția fazei lichide variază de-a lungul curbei limită și stă în echilibru cu două faze cristaline.

În cazul porțelanurilor unare, traseul de topire părăsește, la o anumită temperatură, curba limită și topitura stă în echilibru cu o singură fază cristalină, care, în condițiile de echilibru termic, este insolubilă în topitură la temperatura finală de ardere. Faza cristalină este cea corespunzătoare tipului de porțelan de referință.

În cazul porțelanurilor polinare, topitura, la temperatura finală de ardere, are compoziția punctelor U, situate pe curbele eutectice, și stă în echilibru cu două sau mai multe faze cristaline și anume cele corespunzînd denumirii porțelanului de referință.

La răcire, avînd loc solidificarea prin echilibru întrerupt, o parte din topitură rămîne ca masă vitroasă (sticla). Prin scăderea temperaturii, compoziția topiturii se modifică, urmînd traseul de solidificare, pe curba limită cristalizînd doi componenți. Cu scăderea temperaturii, viscozitatea fazei lichide crește, influențînd procesul de cristalizare. Cristalizarea se întrerupe la o anumită temperatură T_x°. La răcire, cantitatea de fază lichidă descrește.

Scanned with OKEN Scanner

Limitele între poţelanurile unare şi polinare, pentru temperaturile de ardere 1350°C, respectiv 1450°C, sînt stabilite pe diagramă. Ele sînt date de punctele notate (U) aflate la intersecţia curbelor izoterme de 1350°C şi 1450°C cu curbele limită ce delimitează compartimentul de cristalizare primară respectivă.

Relaţiile cantitative atît la arderea cît şi la răcirea porţelanurilor alcalino-pămîntoase la diferite temperaturi se deduc grafic cu ajutorul acestor diagrame, prin aplicarea regulii pîrghiei după exemplul dat anterior. În felul acesta se deduce cantitatea de fază lichidă şi cantităţile de faze cristaline la temperaturi înalte, de asemenea, raportul masă vitroasă : constituenţi cristalini, în procesul de răcire.

Se observă că, în sistemele de alumino-silicaţi pămîntoşi sînt numeroşi compuşi incongruenţi. În acest caz, este important să se studieze condiţiile de tratament termic, deduse din diagramele de echilibru fazal privind formarea compusului incongruent. Astfel, în cazul cordieritului, s-au obţinut mase care, prin ardere la 1350—1450°C, au un conţinut de peste 60% cordierit; prin ardere la 1500°C cordieritul se disociază în mullit, ceea ce se observă foarte bine în secţiunile microscopice.

5.9.5. SISTEMUL $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$

Aluminosilicaţi dubli de calciu şi magneziu. În trecut s-a susţinut existenţa unui aluminosilicat de calciu şi magneziu cu formula $2CaO \cdot 2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ denumit madisonit, care, ulterior, a fost infirmat.

Melilitele. În cadrul acestui sistem apare o serie izomorfă continuă, akermanit ($2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$) — gehlenit ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$), prin substituire $(Al^{3+} + Al^{3+}) \rightleftharpoons (Mg^{2+} + Si^{4+})$ după regula sumei valenţelor. Cristalele mixte din această serie izomorfă sînt melilitele, care se găsesc în zgurile metalurgice.

Melilitele alcătuiesc un sistem binar cu izomorfie continuă cu un punct minim la 1380°C (fig. 5.119).

5.9.5.1. *SISTEMUL AKERMANIT-GEHLENIT-WOLLASTONIT*

Sistemul (fig. 5.119) [216] constituie un exemplu de sistem ternar cu izomorfie continuă în cadrul unui sistem binar, după tipul discutat la cazul din fig. 2.96, a; el prezintă ca particularitate curba limită ($e_1 — e_2$) cu minim (m) = = 1300°C.

5.9.5.2. *SISTEMUL FORSTERIT-ANORIT—SiO_2*

Este un pseudosistem ternar cu un compus binar incongruent MS; apare un compartiment de cristalizare primară a spinelului MA, datorită incongruenţei acestuia în anumite concentraţii de topituri (fig. 5.120) [217]. Peritecticul G_1 la 1260°C, şi eutecticul e_2, la 1222°C, formează topituri de temperatură joasă, care prezintă interes în geochimia rocilor eruptive, la zgurile metalurgice acide, sticlele speciale fără alcalii, bazalt topit etc.

Scanned with OKEN Scanner

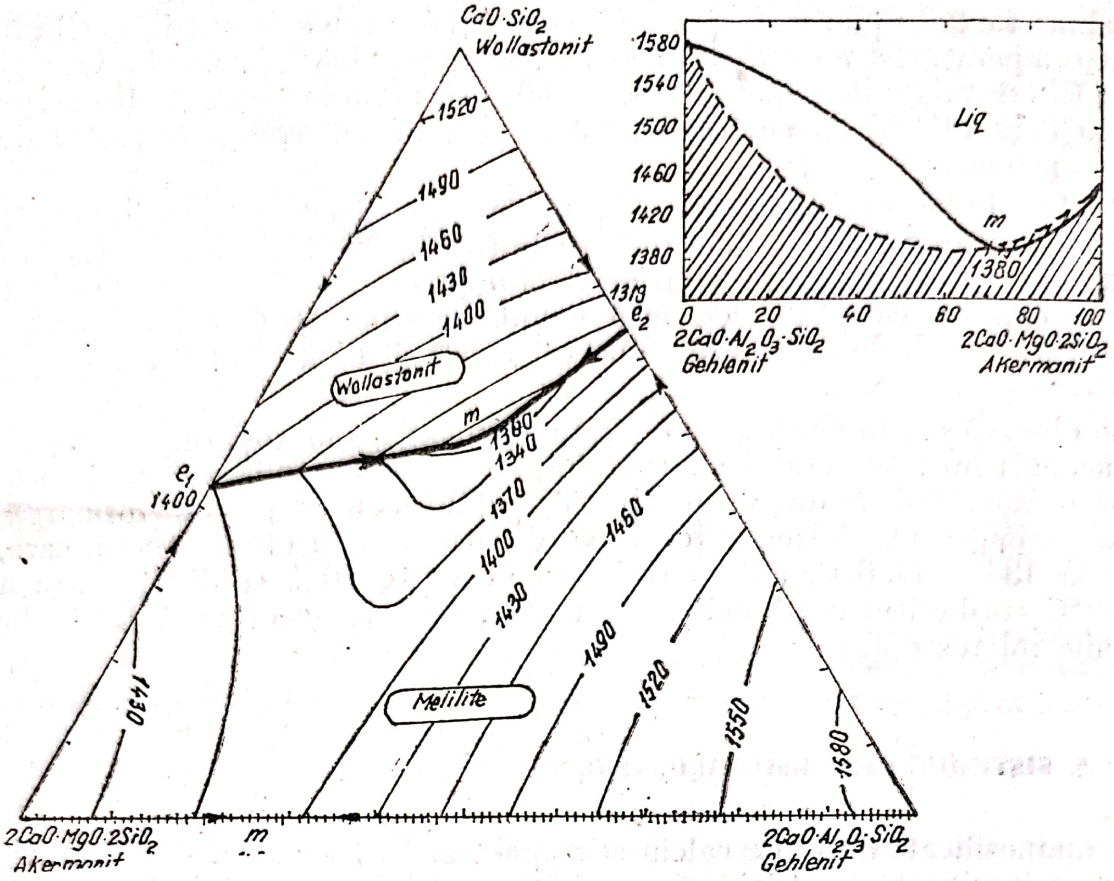


Fig. 5.119. Sistemul akermanit-gehlenit-wollastonit. Osborn, Schairer [216].

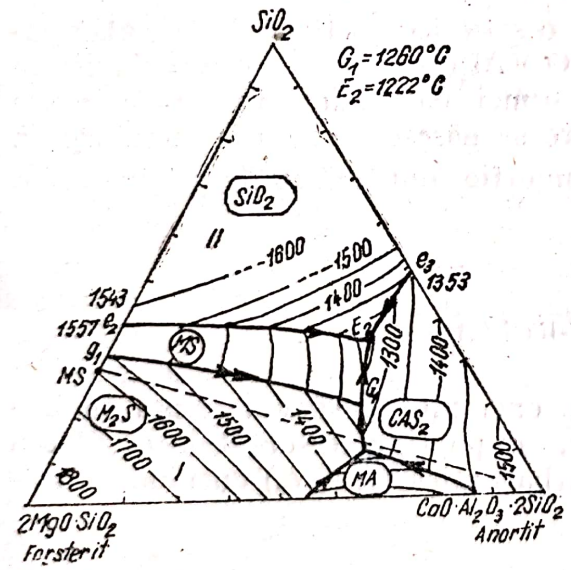


Fig. 5.120. Sistemul forsterit-anortit-SiO_2. Andersen [217].

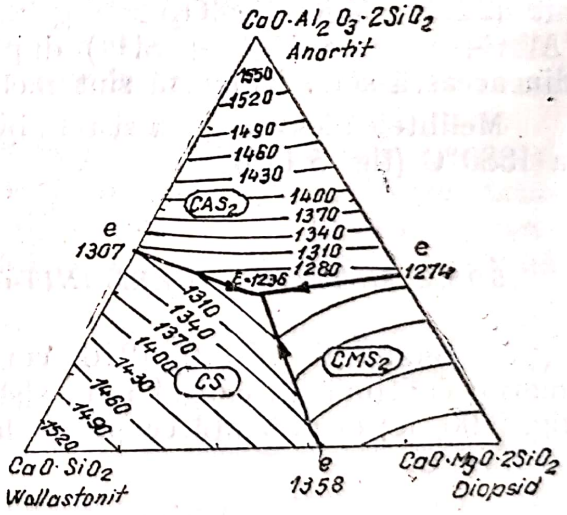


Fig. 5.121. Sistemul wollastonit-diopsid-anortit. Osborn [216].

5.9.5.3. *SISTEMUL WOLLASTONIT-DIOPSID-ANORTIT* (fig. 5.121)

Este un sistem elementar, cu eutectic de temperatură joasă la 1236°C, care prezintă interes pentru aceleași cazuri ca cele menționate mai înainte.

Sistemul $-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ este redat în diagrama din fig. 5.122 [95]. În cadrul acestui sistem nu apare nici un compus cuaternar. În acest

Scanned with OKEN Scanner

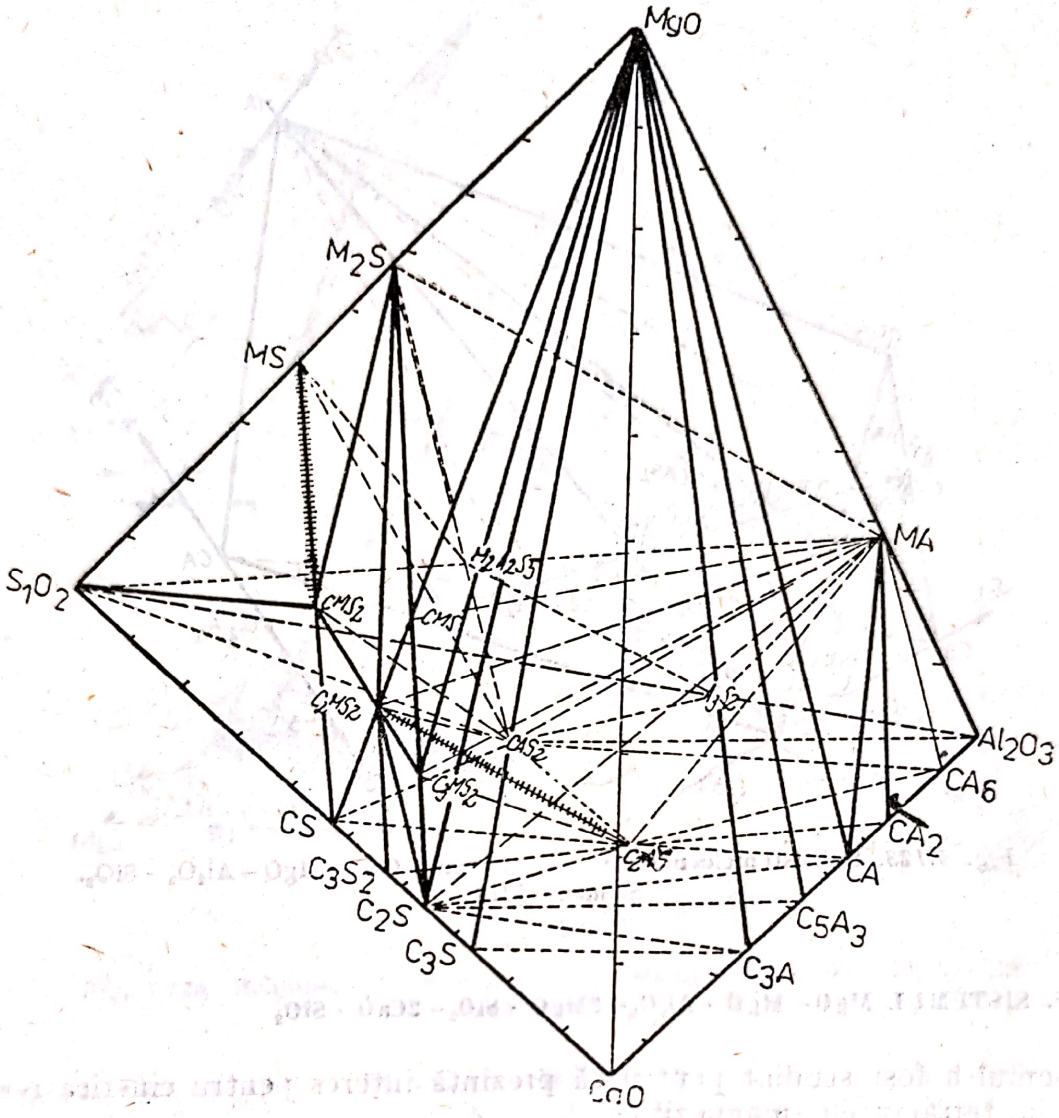
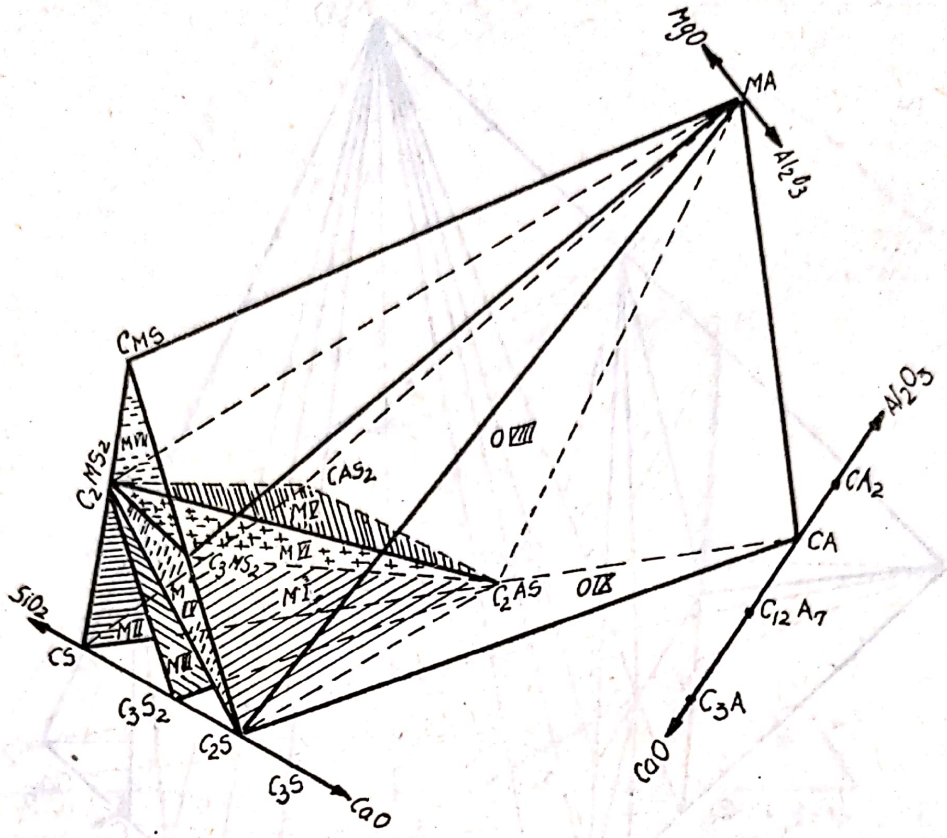


Fig. 5.122. Sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Solacolu [218].

sistem iau parte 21 compuși binari și ternari studiați anterior: wollastonitul (CS); pirosilicatul de calciu (C_3S_2), ortosilicatul de calciu (C_2S), silicatul tricalcic (C_3S), mullitul (A_3S_2), aluminatul tricalcic (C_3A), heptaaluminatul de calciu ($C_{12}A_7$), aluminatul monocalcic (CA), dialuminatul de calciu (CA_2), hexaaluminatul de calciu (CA_6), spinelul magnezian (MA), enstatitul (MS), forsteritul (M_2S), anortitul (CAS_2), gehlenitul (C_2AS), akermanitul (C_2MS_2), monticellitul (CMS), merwinitul (C_3MS_2), diopsidul (CMS_2), cordieritul ($M_2A_2S_5$), safirinul ($M_4A_5S_2$). În sistem mai apar două serii izomorfe continue: melilitele alcătuind seria akermanit (C_2MS_2) — gehlenit (C_2AS), și piroxenii, seria diposid (CMS_2) — enstatit (MS). În sistemul cuaternar sînt 36 subsisteme delimitate prin planele de coordonare (fig. 5.122).

Un detaliu al sistemului $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, care prezintă în perspectivă compartimentele subsistemelor melilitice, este prezentat în diagrama din fig. 5.123 [218]

Scanned with OKEN Scanner



Ffg. 5.123. Subsistemele melilitice în sistemul $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$. Solacolu [218].

5.9.6. SISTEMUL $MgO—MgO \cdot Al_2O_3—2MgO \cdot SiO_2—2CaO \cdot SiO_2$

Sistemul a fost studiat pentru că prezintă interes pentru cinetica reacţiilor chimice la refractarele magnezitice.

Pentru urmărirea reacţiilor de echilibru termic la arderea refractarelor magnezitice, aferente subsistemelor I, II şi III, se foloseşte sistemul $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$. Din acest sistem prezintă interes pentru chimia refractarelor magnezitice numai pseudosistemul cuaternar $MgO—M_2S—C_2S—MA$ (fig. 5.124), în care se plasează magnezitele propriu-zise.

Sînt cunoscute sistemele ternare [262] care încadrează pseudosistemul şi anume:

- Sistemul ternar $MgO—M_2S—MA$ cu cele trei eutectice binare, e_1, e_2, e_4, şi un eutectic ternar $E_1 = 1700°C$;
- Sistemul ternar $MgO—C_2S—MA$, cu cele trei eutectice binare, e_2, e_3, e_5, şi un eutectic ternar $E_2 = 1417°C$;
- Pseudosistemul ternar $MgO—M_2S—C_2S$, cu compuşi incongruenţi CMS şi C_3MS_2, avînd peritecticele ternare $G_5 = 1575°C$, $G_4 = 1498°C$; $G_3 = 1502°C$.

Echilibrele termice ale pseudosistemului $MgO—M_2S—C_2S—MA$ au fost făcute cunoscute prin cercetările autorului (Solacolu). Sistemul se împarte în trei tetraedre de subsisteme, I, II, III, peritecticele cuaternare ale pseudosistemului se găsesc în punctele γ_1, γ_2, γ_3 şi anume:

Subsistemului I ($MgO—M_2S—CMS—MA$) îi corespunde peritecticul $\gamma_1 = 1380°C$, de compoziţie 21% MgO, 29% CaO, 21% Al_2O_3, 29% SiO_2.

Scanned with OKEN Scanner

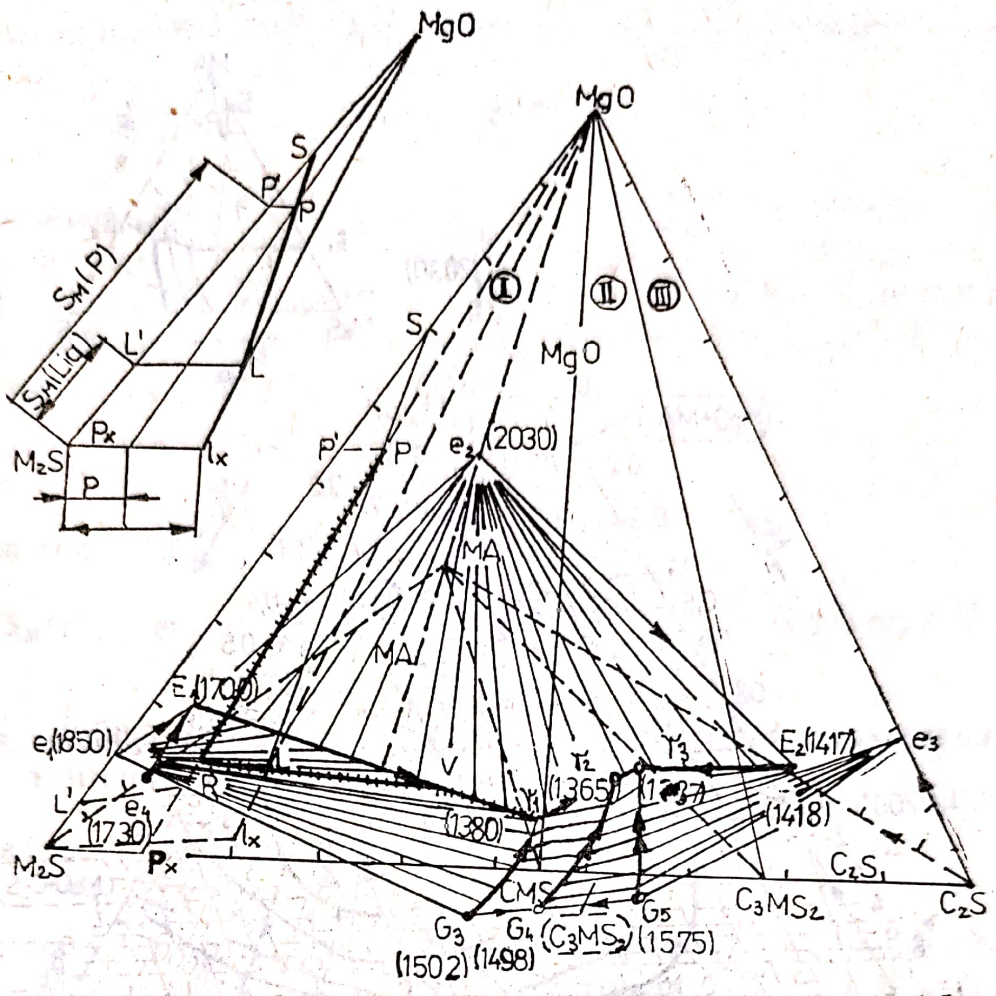


Fig. 5.124. Echilibrele termice fazale în sistemul MgO—MA—M_2S—C_2S. Solacolu [219].

Subsistemului II (MgO—MS—C_3MS_2—MA) îi corespunde peritecticul $\gamma_2 = 1365$°C, de compoziție 20% MgO, 32% CaO, 22% Al_2O_3, 26% SiO_2.

Subsistemului III (MgO—C_3MS_2—C_2S—MA) îi corespunde peritecticul $\gamma_3 = 1387$°C, de compoziție 20% MgO, 33% CaO, 22% Al_2O_3, 25% SiO_2.

În pseudosistemul autorului se dezvoltă cinci suprafețe limită, figurate în diagramă, care pleacă din eutecticele binare e_1, e_2, e_5 și eutecticele și peritecticele ternare E_1, E_2, G_3, G_4, G_5, suprafețele respective sînt $e_1E_1G_3\gamma_1$; $e_2E_1E_2\gamma_1\gamma_2\gamma_3$; $e_3E_2G_5\gamma_3$; $G_4G_5\gamma_3\gamma_2$ și $G_3G_4\gamma_1\gamma_2$. Este de observat că, peritecticele cuaternare γ_1, γ_2, γ_3 sînt situate sub planul M_2S—C_2S—MA, dar în imediata apropiere a acestuia; suprafețele limită se dezvoltă cînd deasupra, cînd sub planul M_2S—C_2S—MA, cu care aproape se confundă. Această particularitate permite o simplificare a problemei, prin proiectarea suprafețelor limită pe planul M_2S—C_2S—MA, care va servi la deducțiile cinetice ce vor urma.

Suprafețele limită ale pseudosistemului MgO—MA—M_2S—C_2S sînt detaliate în diagrama din dig. 5.125 [219] prin proiectarea conică a acestora pe planul M_2S—C_2S—MA față de vîrful MgO. În proiecție sînt prezentate 2 serii de curbe și anume: curbele izoterme ale suprafețelor limită și curbele de egal nivel (S_M liq) ale suprafețelor limită în tetraedrul MgO—MA—M_2S—C_2S. În diagramă se poate citi temperatura de fuziune, respectiv nivelul (S_M liq) pentru fiecare punct de pe suprafața limită.

Scanned with OKEN Scanner

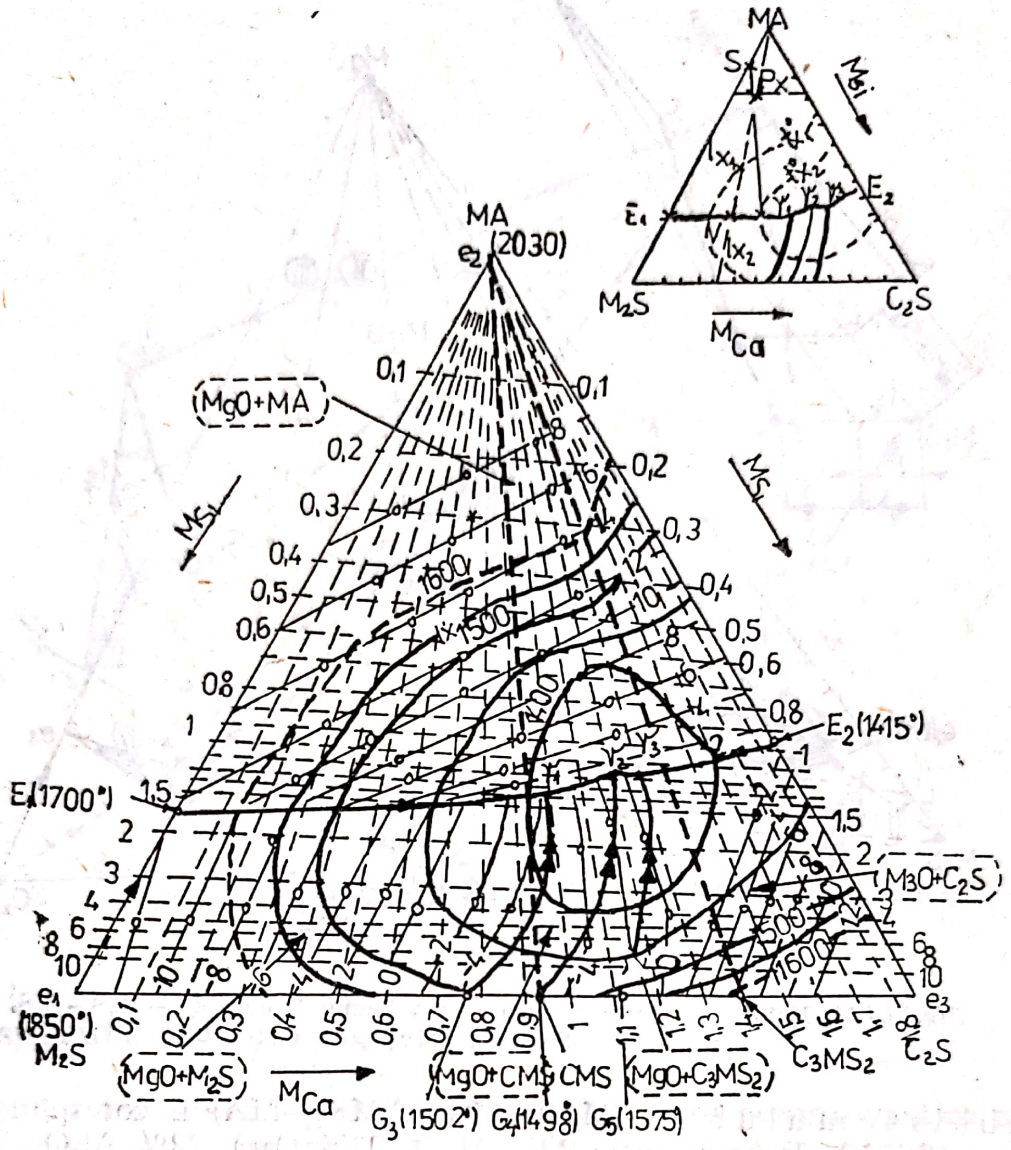


Fig. 5.125. Suprafaţa limită a sistemului MgO—MA—M_2S—C_2S proiectată conic pe planul bazal MA—M_2S—C_2S. Solacolu [219].
———— izoterme °C; — 0 — 0 — curbe de nivel S (liq)%.

5.9.7. SISTEMUL MgO—MgO · Fe_2O_3—MgO · Al_2O_3—2MgO · SiO_2—2CaO · SiO_2

Pentru tratarea echilibrelor termice în sistem de 5 componenţi se recurge la unele simplificări, cu condiţia ca în felul acesta erorile să fie admisibile pentru cazurile practice. Prin cercetările făcute s-a luat în considerare reprezentarea tetraedrică în diagrama MgO—MR—M_2S—C_2S, în care MR = MA + MF. Se ia în considerare, că aşa cum s-a arătat la sistemul MgO—MA—M_2S—C_2S (fig. 5.124) suprafaţa limită este foarte apropiată de planul bazal MA—M_2S—C_2S; în consecinţă se admite că, eroarea este practic neglijabilă dacă la aplicaţiile grafice în locul suprafeţei limită reale ale pseudosistemului de 5 componenţi se va considera suprafaţa planului bazal MR—M_2S—C_2S. Cercetările făcute de Solacolu au stabilit izotermele suprafeţei MR—M_2S—C_2S (fig. 5.127). Pentru a se ţine

Scanned with OKEN Scanner

seama de compoziția spinelilor MR=MA+MF, se consideră modulul de alumină

$$M_{Al} = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%Fe_2O_3},$$

izotermele fiind reprezentate prin familii de curbe între limitele de $M_{Al} = 0{,}1 \ldots 2{,}7$.

Calculul cantitativ al fazelor lichidă și solidă se face analog ca în cele care urmează. Relațiile (1) și (2), care dau cantitatea de fază lichidă și solidă în echilibru la o temperatură dată T_x, se aplică și în acest caz, neglijînd termenul S_M, (liq), în așa fel că relațiile devin:

$$\text{Faza liq. } (T_x^\circ) = [100 - S_M(P)]\,\frac{p}{l} \tag{1'}$$

$$\text{Faza solidă } (T_x^\circ) = 100 - [100 - S(P)]\,\frac{p}{l} \tag{2'}$$

în care $S_M(P)$, p și l au aceleași semnificații ca cele de la paragraful precedent.

5.9.8. CINETICA REACȚIILOR CHIMICE LA REFRACTARELE MAGNEZITICE CONFORM ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE

5.9.8.1. *LOCUL REFRACTARELOR MAGNEZITICE ÎN SISTEMUL $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$*

Refractarele magnezitice pot fi grupate, fie în cadrul sistemului ternar $MgO-R_2O_3-SiO_2$, în care caz se neglijează componentul CaO, fie în cadrul sistemului cuaternar $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$.

Refractarele magnezitice fiind prin definiție mase tehnice cu conținut de periclaz (MgO liber) se plasează în cadrul sistemului ternar, în subsistemul $MgO-M_2S-MR$ (fig. 5.126). După limitele de compoziție ale produselor curente, în diagramă s-a fixat locul diferitelor refractare magnezitice uzuale; magnezitele, cromo-magnezitele, magnezito-forsteritele, forsteritele, magnezito-cromitele și cromitele. Refractarele mai apropiate de vîrful MgO, cum sînt magnezitele, au un conținut mai mare de periclaz; cele ce se găsesc în apropierea liniei M_2S-MR, ca forsteritele și cromitele, au un conținut mic de MgO liber; cromo-magnezitele, spinel-magnezitele și forsterit-magnezitele au o poziție intermediară.

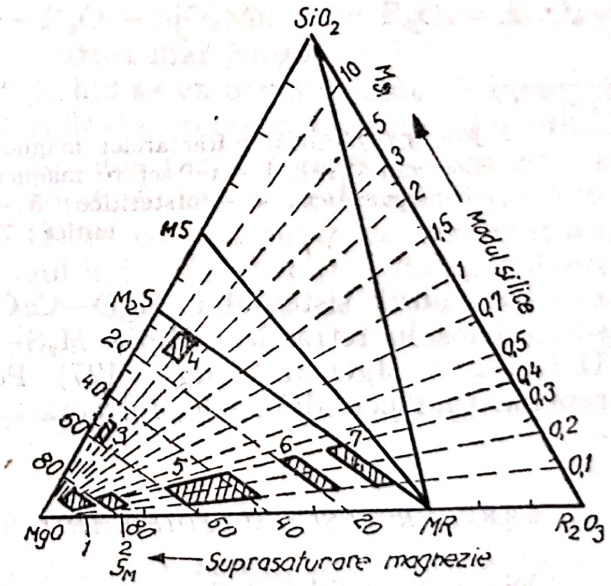


Fig. 5.126. Locul refractarelor magnezitice în sistemul $MgO-R_2O_3-SiO_2$. Solacolu [219]. 1 — refractare magnezitice; 2 — spinelmagnezitice; 3 — forsterit-magnezitice; 4 — fosteritice; 5 — cromo-magnezitice; 6 — magnezito-cromitice; 7 — spinelice.

Scanned with OKEN Scanner

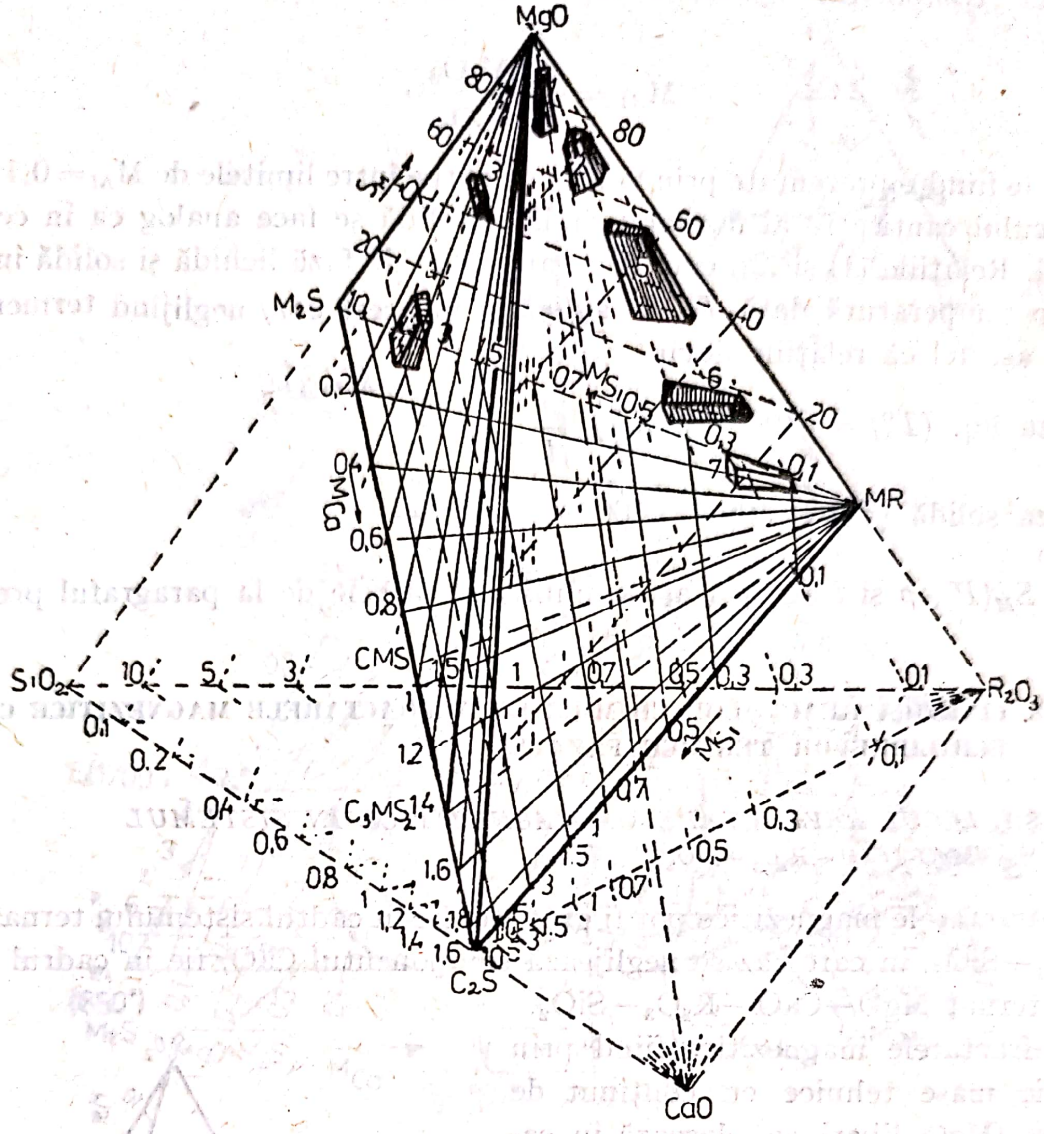


Fig. 5.127. Locul refractarelor magnezitice în sistemul $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$. Solacolu [219]. 1 — refractare magnezitice; 2 — spinel-magnezitice; 3 — forsterit-magnezitice; 4 — forsteritice; 5 — cromo-magnezitice; 6 — magnezito-cromitice; 7 — spinelice.

În cadrul sistemului $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$, refractarele magnezitice, se situează în tetraedrul $MgO-M_2S-C_2S-MR$, care cuprinde subsistemele I II și III cu MgO liber (fig. 5.127). Pe digramă s-au conturat compartimentele reprezentînd locul diferitelor refractare magnezitice uzuale enumerate mai înainte.

5.9.8.2. *PROCESUL SOLIDIFICĂRII ȘI TOPIRII ÎN SISTEMUL $MgO-M_2S-C_2S-MA$*

Dinamica solidificării se va urmări luînd ca exemplu o masă P (fig. 5.124); solidificarea decurge în următoarele etape:

• Perioada 1-a, de la T°_P la T°_R, are loc cristalizarea primară a periclazului MgO + liq; traseul de solidificare parcurge dreapta care unește vîrful MgO, cu punctul P și intersectează suprafața limită în punctul R.

Scanned with OKEN Scanner

● Perioada a 2-a, de la T°_{R} la T°_{V}, are loc cristalizarea $MgO+M_2S+$ + liq; traseul de solidificare parcurge linia situată pe suprafața limită, ce unește punctul eutecticului e_1 cu punctul T, pînă ce intersectează curba limită peritectică $E_1\gamma_1$ în punctul V.

● Perioada a 3-a, de la T°_{V} la $T^{\circ}_{\gamma_1}$, are loc cristalizarea $MgO + M_2S +$ + MA+liq, traseul de solidificare parcurge curba limită peritectică $E_1\gamma_1$.

● Perioada a 4-a la $T^{\circ}_{\gamma_1}$, cristalizează peritectic $MgO+M_2S+MA+$ $+CMS+liq\ \gamma_1$ cu resorbție parțială; această temperatură este un punct cvintiplu invariant la care faza lichidă se epuizează. Cînd masa se găsește în subsistemul II, respectiv III, solidificarea continuă pînă la peritecticul γ_2, respectiv, γ_3. Se observă că toate peritecticele cuaternare γ_1, γ_2, γ_3 sînt foarte apropiate, atît din punctul de vedere al compoziției chimice cît și ca temperaturi de topire. În toate cazurile au loc fenomene de resorbție; dacă răcirea este rapidă, resorbția nu se mai produce și topiturile peritectice solidifică prin cristalizare independentă.

După compoziția masei și poziția acesteia în tetraedru se pot întîlni și alte cazuri de succesiune a fazelor în procesul de solidificare; astfel, în unele cazuri, cristalizează secundar $MgO + M_2S$, alteori $MgO+MA$, sau $MgO+C_2S$, sau $MgO+$ $+CMS$, ori $MgO+C_3MS_2$.

5.9.8.3. *CINETICA REACȚIILOR LA ARDEREA REFRACTARELOR MAGNEZITICE*

La încălzire au loc, mai întîi reacții în faza solidă și anume: formarea ortosilicaților M_2S, a spinelilor MA etc. Încălzind mai departe, apare faza lichidă în echilibru cu fazele solide. La masele din sistemul $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, apariția fazei lichide are loc la temperatura corespunzătoare peritecticelor cuaternare γ_1, respectiv γ_2, respectiv γ_3, dintre care cel mai coborît este $\gamma_2 = 1365\,^{\circ}C$. La mase din sisteme polinare $MgO-CaO-R_2O_3-SiO_2$, în care $R_2O_3 = Al_2O_3+$ $+Fe_2O_2+Cr_2O_3$, faza lichidă apare la temperaturi mai joase.

Dinamica procesului de formare a fazei lichid se va urmări, luînd ca exemplu o masă de compoziție P (fig. 5.124). Prin ridicarea temperaturii apare o primă topitură de 1380 °C, a cărei compoziție corespunde peritecticului γ_1. Cu creșterea temperaturii, compoziția fazei lichide se modifică de-a lungul curbei $\gamma_1 V$; topitura stînd în echilibru cu $MgO+M_2S + MA+liq$. Cu ridicarea temperaturii, compoziția fazei lichide se modifică de-a lungul liniei VR; topitura stă în echilibru cu $MgO + M_2S + Liq$. La o anumită temperatură finală de ardere T°_{x}, faza lichidă se găsește la intersecția dreptei VR cu izoterma T°_{x} a suprafeței limită în punctul L.

Compoziția fazei lichide la temperatura finală de ardere T°_{x} corespunde compoziției punctului L.

5.9.8.4. *CALCULUL CANTITATIV AL FAZELOR DE ECHILIBRU TERMIC LA TEMPERATURA DE ARDERE*

Pentru a exprima relațiile de echilibru termic la o temperatură T°_{x} dată, se face proiecția conică pe planul de bază $MA-M_2S-C_2S$ față de vîrful MgO a punctelor masei P și a lichidului L; aceste proiecții sînt în p_x și l_x (fig. 5.125).

Scanned with OKEN Scanner

La T_x°, masa P stă în echilibru cu un lichid L și un solid S; aplicînd regula pîrghiei rezultă:

$$\text{faza liq. } (T_x^\circ) = \frac{\overline{SP}}{\overline{SL}} 100$$

din asemănarea triunghiurilor rezultă (fig. 5.124):

$$\frac{\overline{SP}}{\overline{SL}} = \frac{\overline{PP'}}{\overline{LL'}}; \quad \frac{\overline{PP'}}{p} = \frac{100 - S_M(P)}{100}; \quad \frac{\overline{LL'}}{l} = \frac{100 - S_M(\text{liq})}{100}$$

făcînd substituirile rezultă:

$$\text{Faza liq. } (T_x^\circ) = \frac{100 - S_M(P)}{100 - S_M(\text{liq})} \cdot \frac{p}{l} 100 \qquad (1)$$

$$\text{Faza solidă } (T_x^\circ) = \left[1 - \frac{100 - S_M(P)}{100 - S_M(\text{liq})} \cdot \frac{p}{l}\right] 100 \qquad (2)$$

în care:

$S_M(P)$ = nivelul punctului P în tetraedrul MgO—MA—M_2S—C_2S față de planul bazal MA—M_2S—C_2S, rezultat stoichiometric din compoziția oxidică a masei P(% MgO, %CaO, %Al_2O_3, %SiO_2), exprimînd cantitatea de MgO necombinat: $S_M(P)$ = %MgO + 0,72% CaO — (1,33% SiO_2 + 0,39 · %Al_2O_3). În cele ce urmează, $S_M(P)$ se va denumi s u p r a s a t u r a r e a d e m a g n e z i e.

S_M(liq) = nivelul punctului L în tetraedrul MgO—MA—M_2S—C_2S față de planul bazal MA—M_2S—C_2S, care rezultă din curbele de egal nivel S_M(liq), găsite cu ajutorul diagramei (fig. 5.125).

p și l sînt distanțele geometrice ale punctelor p_x respectiv l_x față de vîrful M_2S, deduse de asemenea cu ajutorul diagramei din fig. 5.126.

Relațiile (1) și (2) permit să se determine grafic proporția de fază lichidă și solidă în echilibru la o anumită temperatură; pentru aceasta servește diagrama proiecției conice a suprafețelor eutectice (fig. 5.125) pentru a se ușura proiectarea conică a punctelor din tetraedru și pentru ușurarea construcției grafice se folosește un sistem modular anume ales în acest scop.

În vederea facilitării tehnicii de calcul grafic, s-a introdus un *sistem de exprimare modulară* a compoziției refractarelor magnezitice, care să facă proiecția conică a maselor pe planul de bază, față de vîrful tetraedrului MgO.

● *Suprasaturarea cu magnezie* (S_M). Se numește suprasaturare de magnezie (S_M) cantitatea de MgO liber care nu este legat sub formă de compuși chimici. Prin deducții stoichiometrice, suprasaturarea de magnezie (MgO necombinat) este:

$$S_M = \%MgO + 0{,}72 \cdot \%CaO - (1{,}33 \cdot \%SiO_2 + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_3 + 0{,}25\%Fe_2O_3) \quad (1)$$

Refractarele cu aceeași suprasaturare se găsesc pe planele paralele la planul M_2S—C_2S—MR; pe diagramă s-au punctat planele de egală suprasaturare (v. fig. 5.129). Suprasaturarea de magnezie indică cantitatea de periclaz prezentă ca fază solidă în magnezita respectivă.

Scanned with OKEN Scanner

● *Modulul de calce.* Modulul de calce este raportul

$$M_{Ca} = \frac{\%CaO}{\%SiO_2}$$

Locul refractarelor cu egal modul de calce sînt plane, în evantai, cu originea pe latura MgO—MR a tetraedrului. Masele cuprinse în planul MgO—MR—M_2S au $M_{Ca} = 0$, iar cele din planul MgO—MR—C_2S au $M_{Ca} = 1{,}86$. În diagramă s-au trasat planele de egal M_{Ca} de la 0 la 1,86 (v. fig. 5.129).

● *Modulul de silice.* La refractarele magnezitice, modulul de silice este raportul:

$$M_{Si} = \frac{\%SiO_2}{\%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3} \qquad (3)$$

Locul refractarelor cu egal M_{Si} sînt plane în evantai cu originea pe muchea MgO—CaO. Pe diagramă s-au trasat planele de egal M_{Si} de la 0 la 10 (v. fig. 5.129).

● *Modulul de alumină.* Modulul de alumină este raportul

$$M_{Al} = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \qquad (4)$$

Modulul de alumină precizează componența spinelilor (MR), și anume dacă predomină aluminații sau feriții de magneziu. Valorile M_{Al} apar în grafice, trasîndu-se familii de curbe pentru valori limită ale M_{Al}.

Refractarele magnezitice alcătuite, în cazul cel mai general, din 5 oxizi metalici sînt definite prin cele 5 ecuații modulare:

$$\%SiO_2 + \%Al_2O_3 + \%Fe_2O_3 + \%CaO + \%MgO = 100 \qquad (5)$$

Deoarece ecuația (5) este totdeauna îndeplinită, rezultă că refractarele magnezitice sînt perfect definite prin suprasaturarea de magnezie, S și prin cei trei moduli M_{Ca}, M_{Si}, M_{Al}.

În diagrama din fig. 5.128 s-au trasat planele de egal S_M planele de egal M_{Ca} și planele de egal M_{Si}. Pentru anumiți moduli dați, locul masei este punctul de intersecție a acestor plane. De asemenea, pe diagramele proiecțiilor conice s-au trasat coordonatele de egali modulului (v. fig. 5.125 și 5.128).

Avantajul principal al sistemului modular propus de noi, constă în faptul că, planele M_{Ca} și M_{Si} fiind evantaie, prin vîrful MgO f a c p r o i e c ț i a c o n i c ă a punctelor din tetraedru pe planul bazal MR—M_2S—C_2S față de vîrful MgO. Proiecția conică a punctelor se găsește la intersecția coordonatelor M_{Ca} și M_{Si} în planul bazal MR—M_2S—C_2S (v. fig. 5.125, 5.127). În acest scop, izotermele suprafeței limită a sistemului MgO—MA—M_2S—C_2S sînt proiectate conic pe planul bazal al tetraedrului. Prin aceasta este posibil, dacă se lucrează după moduli, să se realizeze aplicațiile cantitative grafice, privind relațiile de echilibru termic, folosind diagrama triunghiulară MA—M_2S—C_2S în locul diagramei tetraedrice, așa cum se va arăta în cele ce urmează.

5.9.8.5. *RELAȚII CANTITATIVE LA ARDEREA REFRACTARELOR MAGNEZITICE ÎN CADRUL SISTEMULUI MgO—CaO—R_2O_3—SiO_2*

Așa cum s-a arătat, în condițiile tehnice de ardere și răcire lentă iau naștere compușii de parageneză.

C a l c u l u l f a z e l o r s o l i d e l a s o l i d i f i c a r e a d e e c h i l i b r u. Se pot întîlni următoarele trei cazuri:

Scanned with OKEN Scanner

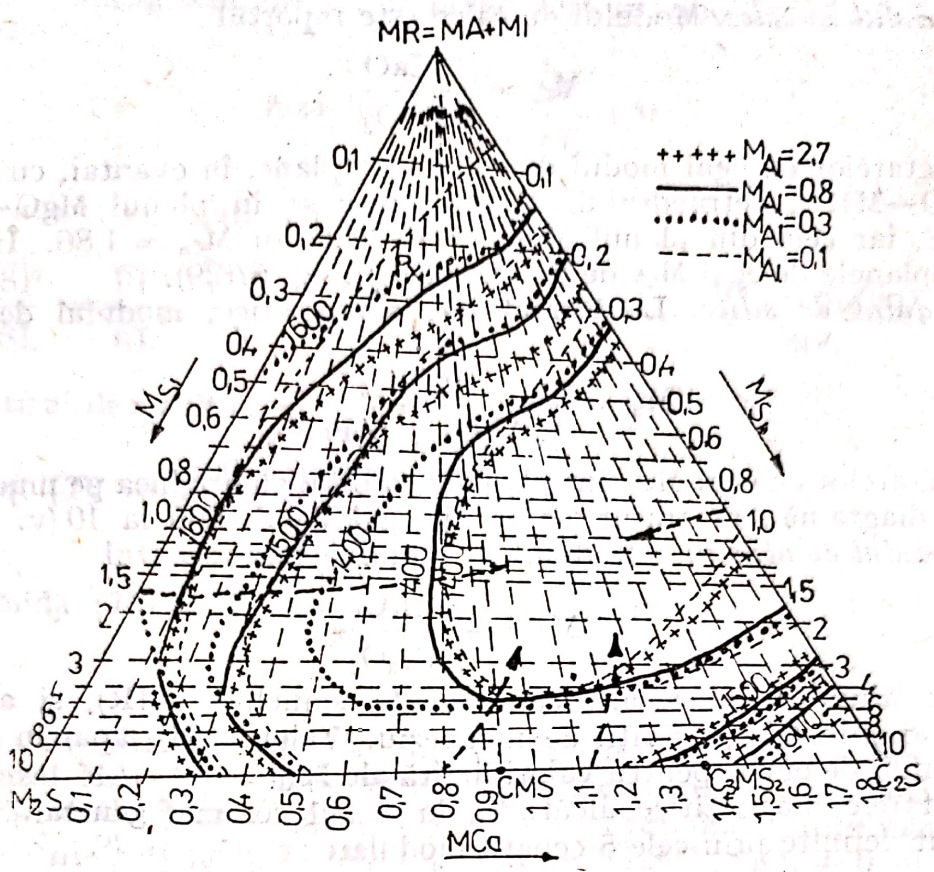


Fig. 5.128. Curbele izoterme de topire în sistemul (MA + MF)—M_2S—C_2S. Solacolu [219].

Subsistemul I: $0 < M_{Ca} < 0{,}93$. Componenții de parageneză sînt în acest caz MgO, MA, MF, M_2S, CMS. Cantitatea de periclaz este egală cu MgO liber, dat de suprasaturarea de magnezie S_M, relația (1) din tabelul 5.8. Spinelii sînt calculați stoichiometric:

$$MA = \%Al_2O_3 + \frac{40}{102} \cdot \%Al_2O_3 = 1{,}39 \cdot \%Al_2O_3 \qquad (6)$$

$$MF = \%Fe_2O_3 + \frac{40}{159} \cdot \%Fe_2O_3 = 1{,}25 \cdot \%Fe_2O_3 \qquad (7)$$

Pentru silicați M_2S și CMS stă la dispoziție cantitatea de MgO disponibil:

$$MgO - \%MgO - 0{,}72CaO + 1{,}33 \cdot \%SiO_2 + 0{,}39 \cdot \%Al_2O_3 +$$
$$+ 0{,}25 \cdot \%Fe_2O_3 - 0{,}39 \cdot \%Al_2O_3 - 0{,}25 \cdot \%Fe_2O_3$$

care se împarte între M_2S și CMS după relațiile:

$$1{,}33 \cdot \%SiO_2 - 0{,}72 \cdot \%\,CaO + \%\,CaO = \frac{2.40}{140} M_2S + \frac{40 + 56}{156} CMS$$

$$\%SiO_2 = \frac{60}{140} M_2S + \frac{60}{156} CMS$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest sistem de 2 ecuații dau valorile celor două necunoscute:

$$M_2S = 2{,}33 \cdot \%SiO_2 - 2{,}52 \cdot \%CaO \quad (8)$$

$$CMS = 2{,}8 \cdot \%CaO \quad (9)$$

Subsistemul II: $0{,}93 < M_{Ca} < 1{,}4$. Componenții de parageneză sînt MgO, MA, MF, CMS, C_3MS_2. Pe baza acelorași considerații ca mai înainte, formulele care dau cantitățile de periclaz și spineli rămîn aceleași (1), (6), (7). Formulele care dau cantitatea de silicați sînt (10), și (11) din tabelul 8.

Subsistemul III: $1{,}4 < M_{Ca} < 1{,}86$. Componenții de parageneză sînt MgO, MA, MF, C_3MS_2, C_2S. Pe baza acelorași considerații, cantitățile de periclaz și spineli sînt date de formulele (1), (6), (7). Formulele care dau cantitatea de silicați sînt (12) și (13) din tabelul 8.

Tabelul 5.8

Relații privind fazele solide la solidificarea de echilibru

Subsistemul I $0 < M_{Ca} < 0{,}93$	Subsistemul II $0{,}93 < M_{Ca} < 1{,}4$	Subsistemul III $1{,}4 < M_{Ca} < 1{,}86$
Periclaz MgO = S_M = % MgO + 0,72% CaO − [1,33.% SiO_2 + 0,39.%Al_2O_3 + 0,25.% Fe_2O_3] (1)		
Spineli {MA = 1,39.% Al_2O_3 (6); MF = 1,25.% Fe_2O_3 (7)		
Forsterit M_2S = 2,33.% SiO_2 − − 2,52.% CaO (8)	− −	−
Monticellit CMS = 2,8.% CaO (9)	= 7,8.%SiO_2 − 5,6.%CaO (10)	−
Merwinit C_3MS_2 = −	= 5,9.%CaO − 5,45.%SiO_2 (11)	= 11,31.%SiO_2 − 6.% CaO (12)
Ortosilicat de calciu C_2S	= −	= 6,25.% CaO − − 8,75.% SiO_2 (13)

Calculul fazelor lichide și solide în echilibru la temperaturi înalte.

Procesul de formare a fazei lichide, așa cum s-a arătat are loc pe suprafețele limită de-a lungul traseului de topire γ_1—V—R—P (v. fig. 5.124). Cantitatea de faze lichidă și solidă la o temperatură dată T_x° este dată de relația (1) (2); pentru aplicarea acestor relații se procedează grafic, folosind diagrama proiecției suprafețelor limită pe planul MA—M_2S—C_2S (v. fig. 5.125). Se construiește pe diagramă traseul de fuziune, așezînd proiecția punctului P la intersecția p_x a coordonatelor M_{Ca} și M_{Si}, corespunzînd masei P. Traseul de fuziune pe suprafața limită se deduce unind printr-o dreaptă punctul p_x cu unul din vîrfurile triunghiului (MA, respectiv M_2S sau C_2S); dreapta întretaie una din curbele limită în punctul V; traseul de topire pe suprafața limită este $\gamma(1, 2, 3)$ —V—p_x.

Proiecția conică a punctului fazei lichide L este în l_x, situat la intersecția izotermei T_x° cu traseul de topire. Se pot întîlni 2 cazuri:

- Izoterma $T_{x_1}^\circ$ intersectează traseul de fuziune în punctul l_{x_1} pe traseul Vp_x. În acest caz, mărimile geometrice p și l din formulele (1) și (2) se deduc, măsurînd în diagrama (v. fig. 5.125) distanțele (în mm) de la vîrful triunghiului la punctele p_x respectiv l_{x_1}.
- Izoterma $T_{x_2}^\circ$ intersectează traseul de fuziune în punctul l_{x_2} pe curba limită γlE_1. Linia care unește punctele p_x cu l_{x_2} intersectează una din laturile

Scanned with OKEN Scanner

triunghiului în punctul S. În acest caz, mărimile geometrice p și l din formulele (1) și (2) se deduc, măsurînd în diagramă (fig. 5.125) distanțele (în mm) de la S la punctele p_x respectiv l_{x_1}.

Valoarea $S_{M(p)}$ (care se introduce în formulele (1) și (2) este dată de suprasaturarea de magnezie S_M a refractarei magnezite, dedusă prin aplicarea relației (3).

Valoarea $S_{M(liq)}$ care se introduce în formulele (1) și (2) se deduce grafic din diagrama (fig. 5.125) și anume, prin interpolarea punctului l_x între curbele de nivel ale suprafeței limită cuprinse în diagramă. În felul acesta s-a obținut toți parametrii relațiilor (1) și (2), cu ajutorul cărora se pot calcula cantitățile de faze lichide și solide în echilibru la o anumită temperatură T°_x.

Pentru cazul general al încadrării refractarelor magnezitice în sistemul de 5 componenți $MgO—CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ pentru calculul fazelor lichide și solide se procedează grafic făcînd uz de diagrama din fig. 5.128, în mod analog ca în cele precedente cu următoarele observații:

Proiecția conică a punctului P este în p_x la intersecția coordonatelor M_{Ca} și M_{Si} corespunzător refractarei magnezitice.

Traseul de fuziune se construiește unind unul din vîrfurile triunghiului cu punctul p_x. Proiecția conică a punctului fazei lichide L este în l_x, care se determină la intersecția traseului de fuziune $P_x V$ cu izoterma T°_x, aleasă prin interpolarea familiilor de curbe, ținînd seama de M_{Al}, al refractarei magnezitice.

Pentru aplicarea formulelor (1') și (2') care dau cantitatea de faze lichidă și solidă în echilibru la T°_x, se măsoară (în mm) distanțele între vîrful triunghiului și punctele p_x și l_x, obținînd valorile p și l, care se introduc în formulele (1') și (2'). Mărimea S_M este suprasaturarea de magnezie a refractarei magnezitice dată de relația (3). Un exemplu de calcul se dă în tabelul 5.9.

Tabelul 5.9

Calculul echilibrelor fazale la o refractară magnezitică

	Compoziția oxidică						Compoziția modulară			
	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% CaO	% MgO	Suma	S_M	M_{Ca}	M_{Si}	M_{Al}
1. Refractara magnezitică	3	5,3	6,7	2,1	82,9	100	76,7	0,7	0,25	0,8
2. Topitura 1500 °C	$= (100 - S_M)\frac{p}{1} = (100 - 76,7) \cdot \frac{40}{60,5} = 15,4\%$									
3. Topitura 1500 °C	3	2,7	3,3	2,1	4,3	15,4	—	0,7	0,48	0,8
4. Topitura 1500 °C	19,2	17,4	21,9	13,4	28,1	100	—	0,7	0,48	0,8
5. Faze solide 1500 °C	$= 100 - 15,4 =$ 84,6%									
6. Faze solide 1500 °C	—	2,6	3,4	—	78,6	84,6	76,7	—	—	—
7. Faze solide 1500 °C	—	3,1	4	—	92,9	100	76,7	—	—	—

8. Faze solide 1500 °C

Periclaz $= 78,6 - (0,39 \cdot 2,6 + 0,25 \cdot 3,4) = 76,7\%$

Spineli MA $= 1,39 \cdot 2,6 = 3,6\%$

Spineli MF $= 1,25 \cdot 3,4 = 4,3\%$

84,6%

Fază lichidă 1500 °C 15,4%

100,0%

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră un refractar magnezitic de compoziție din tabelul 5.9 (rînd 1). Se propune să se calculeze fazele în echilibru termic la 1500 °C. Cu ajutorul valorilor $M_{Ca} = 0,7$ și $M_{Si} = 0,25$ se așează punctul p_x în diagrama din fig. 5.128. Traseul de fuziune Vp_x se deduce unind vîrful MA cu punctul P_x care intersectează izoterma 1500 °C, pentru $M_{Al} = 0,8$, în punctul l_x. Prin dezvoltarea relației (1') pentru punctele p_x și l_x, se calculează cantitatea de fază lichidă = 15,4% (rînd 2). Se citesc în diagramă valorile modulilor punctului l_x, și prin dezvoltarea relațiilor (3), (4), (5), (6) se deduce compoziția oxidică a fazei lichide (rînd 3 și 4). Cantitatea de faze solide (1500 °C) = 84,6% este dată prin aplicarea formulei (2'). Compoziția oxidică a fazelor solide se obține prin diferență dintre valorile înscrise în rîndul 1 și cele din rîndul 3 (înscrise în tabel rînd 6). Compoziția mineralogică a fazelor solide: periclaz și spineli se deduc din aplicarea (8), (9), (10), în care se introduc valorile din rîndul 6.

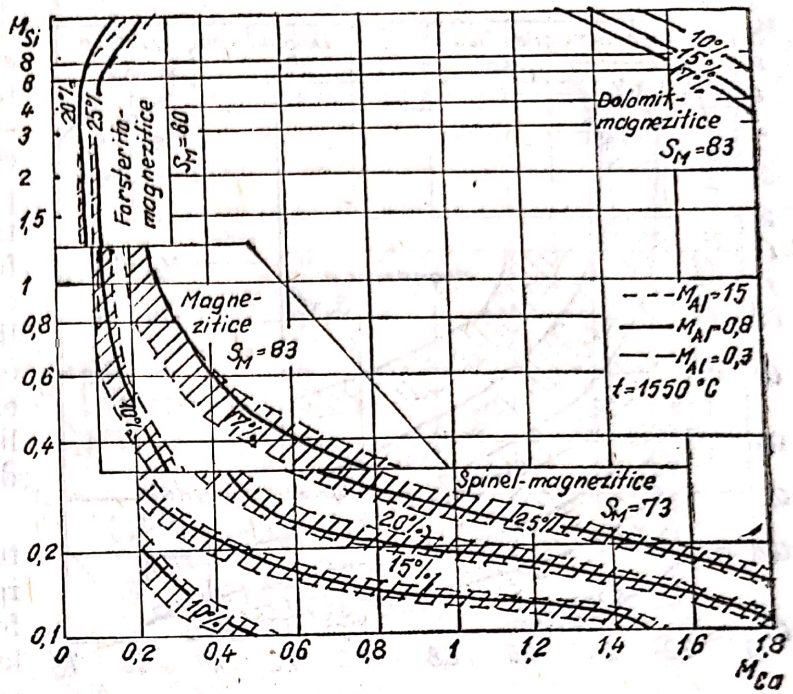


Fig. 5.129. Curbele de egal conținut de fază lichidă la refractarele magnezitice la 1550 °C. Solacolu [219].

În diagrama din fig. 5.129 s-a făcut transpunerea la scară a diagramei (MA + MF) — M_2S — C_2S (fig. 5.128), în loc de reprezentare triunghiulară, în reprezentare rectangulară în coordonate M_{Ca}, M_{Si}; în diagramă sînt reprezentate curbele de egal conținut de fază lichidă (izohigre). Urmărind distribuirea curbelor, se constată că ele acoperă inegal diagrama; central se găsește zona acoperită de izohigre cu conținut mare de fază lichidă, ceea ce indică apariția abundentă a fazei lichide la temperatură relativ mică, fapt care dezavantajează toate proprietățile refractarelor; de aceea, în limitele modulare ale acestei zone, refractarele au proprietăți slabe. Pe diagramă apar 4 compartimente care încadrează refractarele magnezite normale, spinel-magnezite, forsterit-magnezitele și dolomit-magnezitele. Numai aceste compartimente cuprind mase care au conținut mic de fază lichidă la temperaturi înalte. Se înțelege de ce limitele modulare de compoziție, la clasele de refractare magnezitice amintite, nu sînt arbitrare; compozițiile cuprinse în afara acestor limite modulare nu prezintă interes, din cauza proprietăților slabe. Curbele acoperă inegal diferitele compartimente, de unde rezultă deosebirea de comportare la temperaturi înalte a diferitelor clase de refractare magnezitice.

Pentru a evidenția corelația între conținutul de fază lichidă și proprietățile la arderea refractarelor magnezitice, se va lua în considerație diagrama fig. 5.129, care prezintă curbele de conținut de fază lichidă la 1550 °C (izohigre) și diagramele din fig. 5.130 și 5.131, care prezintă curbele de egală porozitate și egală contracție la calcinare a acelorași probe la 1550 °C. Se constată un paralelism pregnant în alurele generale ale curbelor de egal conținut de fază lichidă și cele de egală proprietate.

Scanned with OKEN Scanner

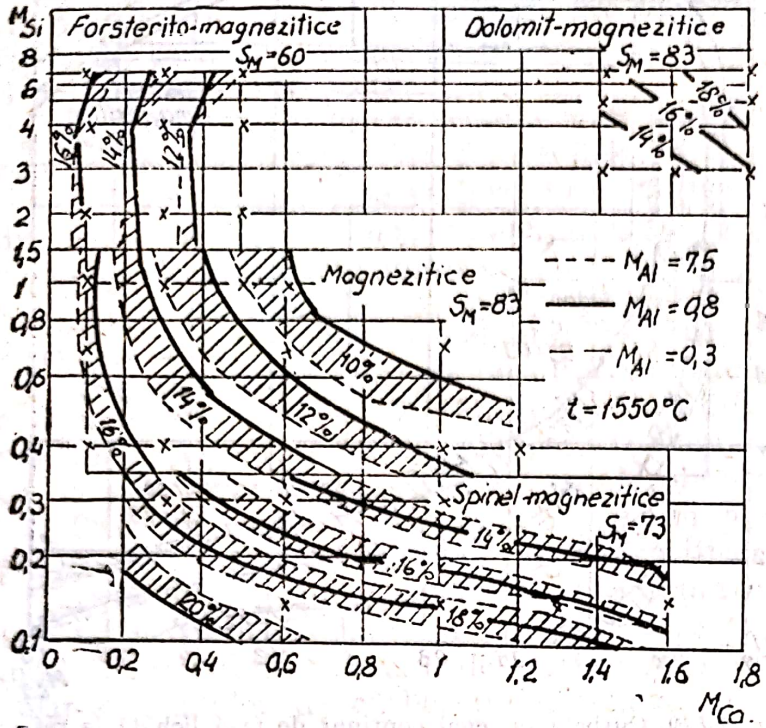


Fig. 5.130. Curbele de egală porozitate la refractarele magnezitice la 1550°C. Solacolu [219]

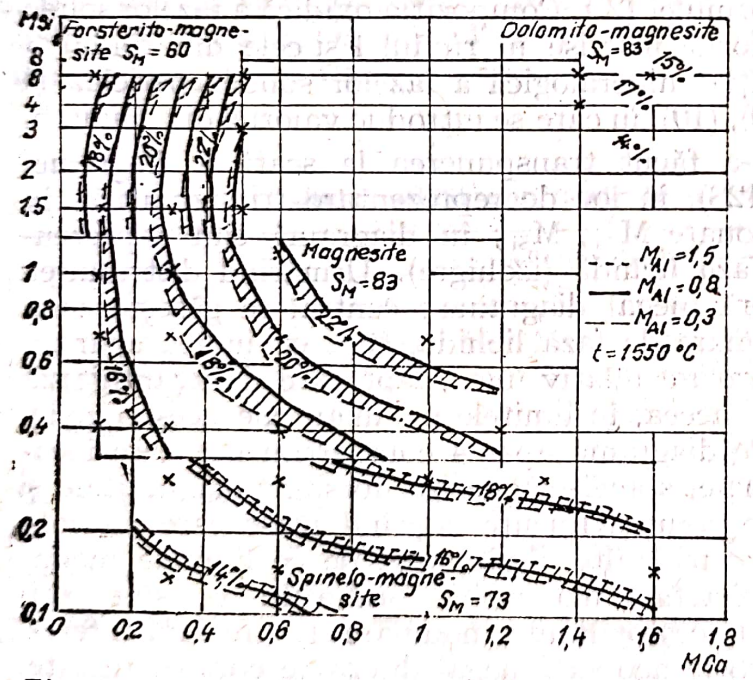


Fig. 5.131. Contracția la ardere a refractarelor magnezitice la 1550°C. Solacolu [219[

Unele devieri sistematice ale curbelor arată că, conținutul de fază lichidă influențează proprietățile în primul rînd prin cantitatea sa și în al doilea rînd prin însușirile sale calitative, dintre care viscozitatea intervine ca factor determinant. Este explicabil că o cantitate mică de fază lichidă, dar mai fluidă are efect echivalent asupra proprietăților, ca efectul unei cantități de fază lichidă în proporție mai mare, dar mai vîscoasă.

Datele argumentează că, ipoteza cineticii reacțiilor la arderea refractarelor magnezitice conform echilibrelor termice fazele, la temperaturi înalte (1500°C) este valabilă. Se confirmă că, la temperaturi înalte, se stabilesc relațiile de echilibru termic fazal.

5.9.9. CINETICA TOPIRII ȘI GRANULĂRII ZGUREI METALURGICE DE FURNAL ÎNALT

5.9.9.1. *PARAGENEZELE DE ECHILIBRU TERMIC ÎN CADRUL SISTEMULUI* $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Componenții oxidici de bază ai zgurei metalurgice de furnal sînt: SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO.

Secțiunile în sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, după plane situate la cotele 5%, 10%, 15% MgO, grupează zgura cu conținut de 5% respectiv 10%, 15% MgO (fig. 5.132—5.134) [218—220]. Pe secțiuni sînt delimitate compartimentele de parageneză, marcate cu I—XXVII. Poziția în diagramă a unei zguri se găsește servindu-se de secțiunea corespunzătoare conținutului de MgO%, ducînd coordonate paralele la laturile triunghiului prin punctele reprezentînd procentele de CaO și Al_2O_3 ale zgurii. Cunoscînd compoziția procentuală oxidică a unei zguri și așezînd-o în diagrama respectivă, se poate ușor deduce tipul de parageneză corespunzător.

Scanned with OKEN Scanner

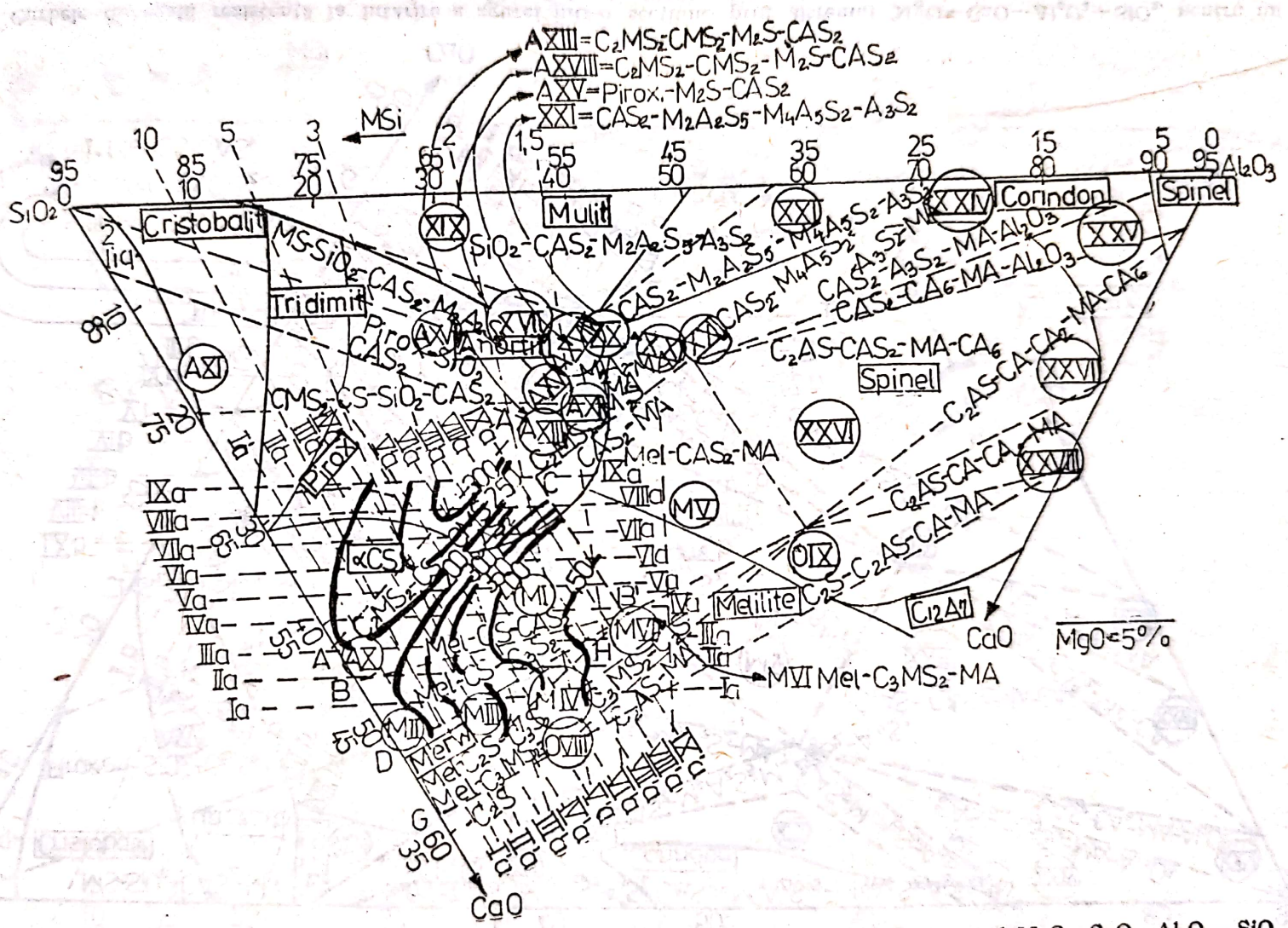


Fig. 5.132. Curbele de egală rezistență la întărire a zgurei într-o secțiune prin sistemul $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ pentru un conținut de MgO = 5%. Solacolu [218]; Solacolu, Baltă [219].

Scanned with OKEN Scanner

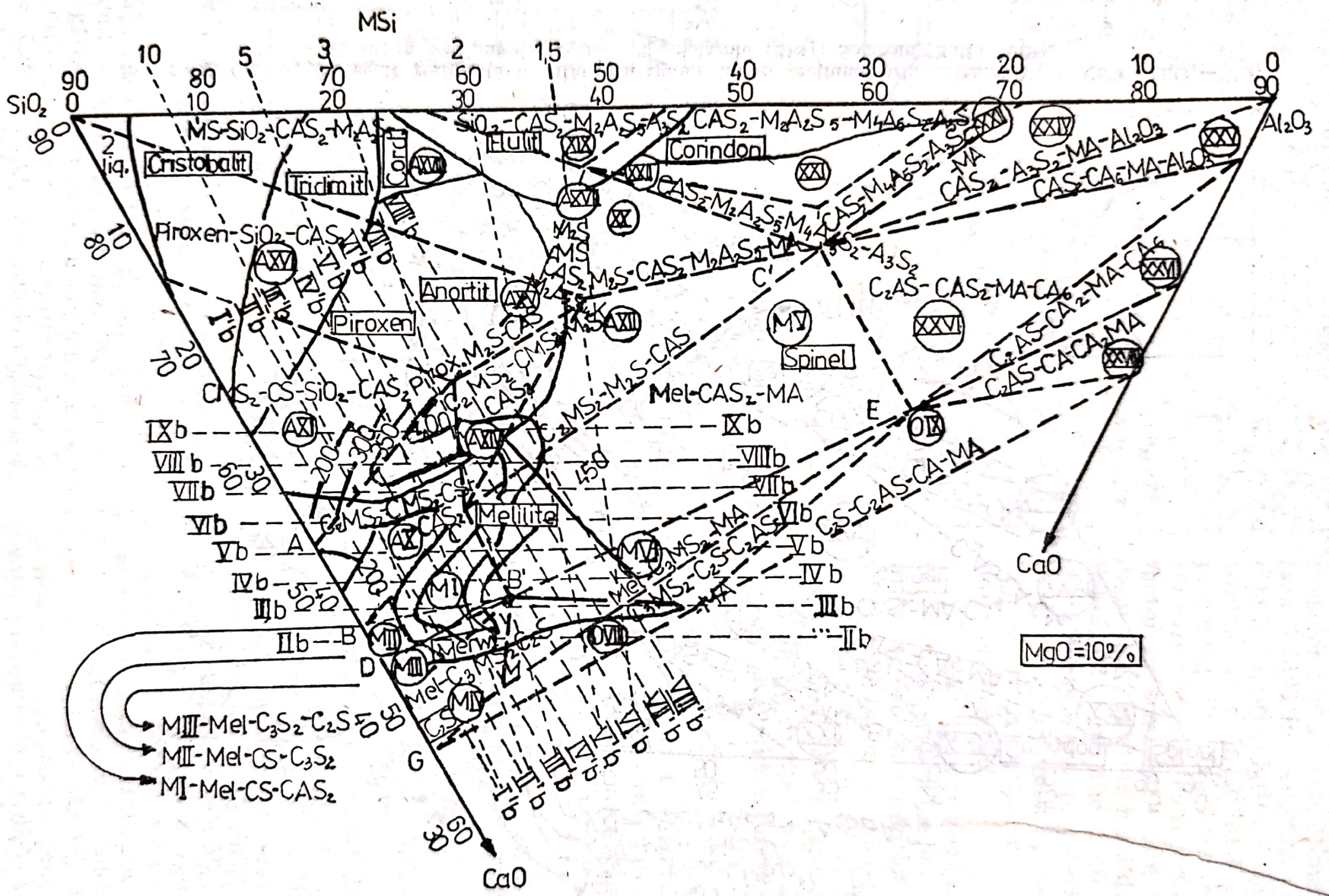


Fig. 5.133. Curbele de egală rezistență la întărire a zgurei într-o secțiune prin sistemul $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, pentru un conținut de MgO = 10%. Solacolu [218]; Solacolu, Baltă [219].

Scanned with OKEN Scanner

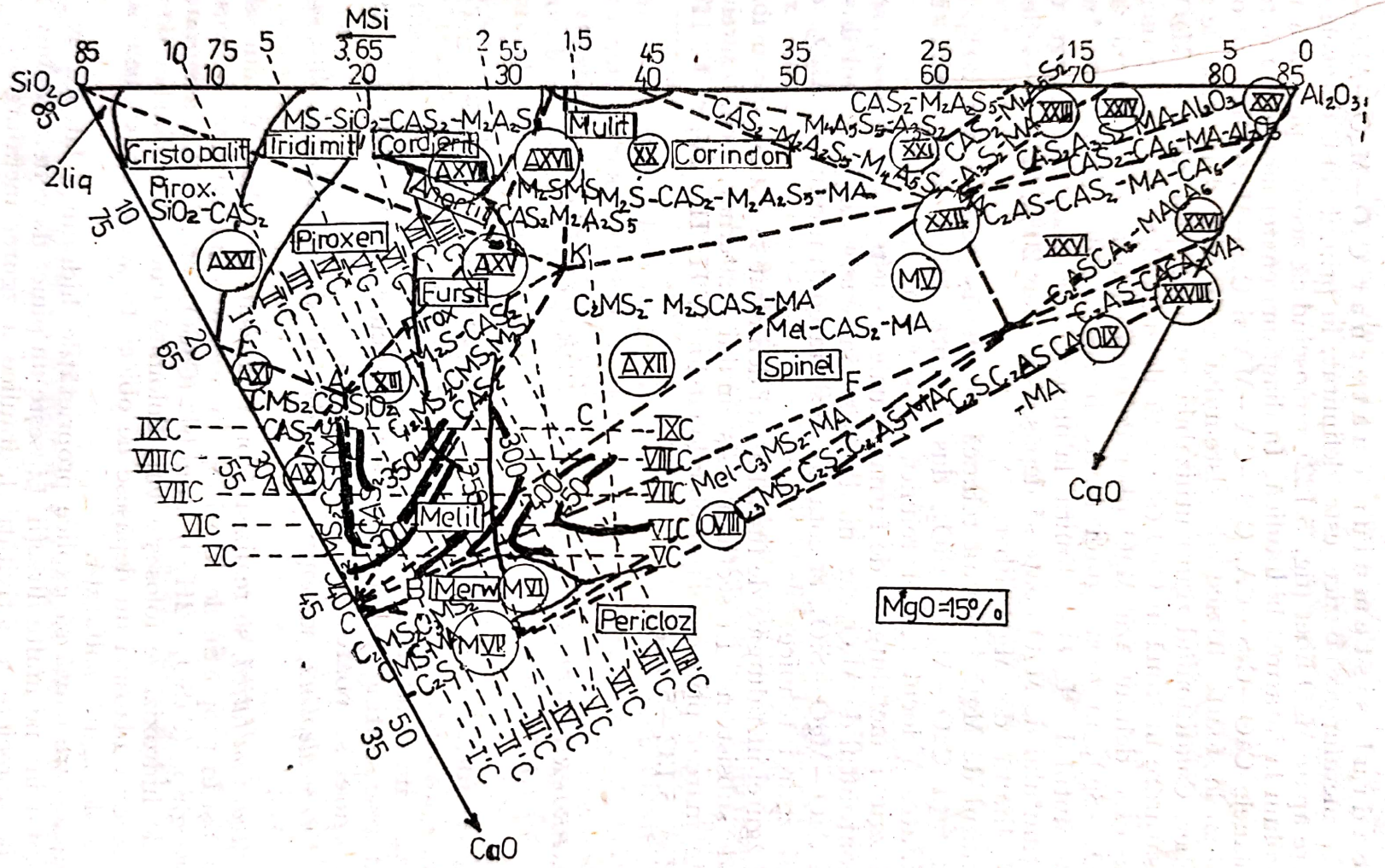


Fig. 5.134. Curbele de egală rezistenţă la întărire a zgurei într-o secţiune prin sistemul $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, pentru un conţinut de MgO = 15%. Solacolu [218]; Solacolu, Baltă [219].

5.9.9.2. *LOCUL ZGUREI METALURGICE DE FURNAL ÎN SISTEMUL $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$*

În cadrul sistemului cuaternar $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, locul zgurei metalurgice bazice este delimitat, în primul rînd, de acele subsisteme la care apare MgO liber (fig. 5.122), cunoscînd că acestea provoacă inconstanță de volum la întărirea hidraulică. În diagrama cuaternară, delimitarea este dată de planele $CaO-C_2S-CA$, $C_2S-CA-MA$ și C_2S-M_2S-MA. Se observă că, subsistemele foarte bazice ale sistemului cuaternar dau mase de silicați cu MgO liber. Condiționînd zgura utilizabilă ca liant prin absența MgO liber, limita de saturare maximă în CaO este dată de linia C_2S-CA. Diagrama arată că, planele care delimitează MgO liber coboară înclinat către planul de bază $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, în zona zgurei foarte bazice; rezultă de aici că, la zgura bazică, conținutul de MgO este limitat la numai cîteva procente. La zgura acidă, limita conținutului de MgO poate să depășească chiar 20%, fără ca să fie depășit planul limită de MgO liber.

Conținutul de MgO la zgura tehnică nu depășește de obicei 20%. Planul paralel cu fața $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, dus la cota 20 pe scara conținutului de MgO, delimitează locul zgurei tehnică în sistemul cuaternar.

Locul zgurei metalurgice de furnal uzuale, în sistemul cuaternar, este delimitat de conținutul de Al_2O_3 care nu depășește în general 20%. Planul dus paralel cu fața $CaO-MgO-SiO_2$, la cota 20 pe scara conținutului de Al_2O_3, delimitează locul zgurei tehnice.

Locul zgurei metalurgice de furnal astfel delimitat se extinde pe mai multe tetraedre de subsisteme. În secțiunile sistemului cuaternar, locul zgurei metalurgice este marcat prin caroiajul coordonatelor I, II, III, IV, și I′, II′, III′, IV′ etc. (fig. 5.132—5.134).

5.9.9.3. *PROPRIETĂȚILE DE ÎNTĂRIRE HIDRAULICĂ A ZGUREI METALURGICE DE FURNAL*

Zgura de furnal este considerată a avea proprietăți hidraulice „latente", înțelegînd prin aceasta că, în stare pulverulentă, prin simplă amestecare cu apă nu fac priză și nu se întăresc. Dacă sînt însă „activate" prin adaosuri potrivite, se întăresc și ating rezistențe comparabile cu cele ale cimenturilor portland Activarea zgurei se poate face pe două căi:

- *Activare alcalină*, se obține prin adaosuri de hidroxizi alcalini sau alcalino-pămîntoși;
- *Activare sulfatică*, se realizează prin adaosuri de sulfați alcalini sau alcalino-pămîntoși în proporție de 10—15%, în prezența hidroxizilor. În acest scop, se folosește ghips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), anhidrit ($CaSO_4$) etc. Pentru asigurarea concentrației de hidroxizi se folosește var, dolomită calcinată, clincher de ciment portland. Aceste adaosuri nu depășesc de obicei 15%. Pe această cale se obțin cimenturile de zgură sulfatată.

Ipotezele care caută să explice proprietățile hidraulice latente ale zgurei, s-au îndreptat în mai multe direcții. Lipsește un punct de vedere unitar, privind criteriile de apreciere a activității hidraulice a zgurei metalurgice.

În cadrul tratatului de față vom aborda pe aceea care azi este considerată la nivel științific mai actual.

Scanned with OKEN Scanner

Ipoteza structurilor de faze cvasiordonate vitroase eterogene privind activitatea hidratării zgurei [Solacolu]. Cercetările autorilor au arătat că proprietăţile de întărire hidraulică a zgurei sînt funcţii discontinue faţă de compoziţia oxidică elementară. Discontinuitatea proprietăţilor nu poate fi explicată, decît admiţînd constituţia fazală cvasiordonată, vitroasă, eterogenă a zgurei. În general, natura fazelor care apar la zgura granulată este diferită.

- Faze cristaline, care sînt, de obicei, faze de cristalizare primară ale procesului de solidificare; la zgura granulată sînt prezente în cantitate mică;
- Faze cvasiordonate vitroase. Cercetările au dus la concluzia că zgura topită, în apropierea temperaturii de solidificare, este lichidă cu o anumită structură; aceasta ca urmare a unui început de orientare a ionilor în grupe de coordinaţie izolate. Structura topiturii reprezintă treapta premergătoare formării structurilor cristaline în procesul de solidificare. Zgura granulată are structură vitroasă. Considerînd diferenţa mică între entalpia zgurii granulate, faţă de zgura cristalină răcită lent, se deduce că, la zgura granulată, coordinaţia şi legarea ionilor în structuri cvasiordonate este un proces foarte pronunţat. Se consideră că, zgura granulată este alcătuită din mai multe faze cvasiordonate; zgura vitroasă este eterogenă din punct de vedere structural.

Ca primă ipoteză, pentru precizarea naturii fazelor cvasiordonate, stabilită prin cercetările autorilor, este că echilibrele termice ale sistemelor în care se încadrează zgura, cît şi condiţiile de tratament termic, condiţionează natura, atît a fazelor cristaline, cît şi a fazelor cvasiordonate. Argumentarea acestei ipoteze este susţinută de următoarele consideraţii: — constituenţii mineralogici cristalini sînt prin esenţă determinaţi de echilibrele termice fazale şi — fazele cvasiordonate vitroase iau naştere în topitura foarte vîscoasă, care, stînd un timp scurt în cuptor, sînt lipsite de o perioadă lungă de afinare şi omogenizare. Structura cvasiordonată vitroasă eterogenă, dependentă de paragenezele de echilibru termic a sistemelor respective, dovedite la sticlele tehnice afinate, este cu atît mai probabilă la zgura metalurgică, avînd în vedere condiţiile de proces tehnologic arătat mai înainte.

Teoria cvasiordonată eterogenă a maselor vitroase a deschis un larg cîmp de cercetare dependenţei proprietăţilor acestora faţă de compoziţie. Un important număr de lucrări experimentale pe sticlele tehnice scot în evidenţă că proprietăţile cele mai diverse sînt funcţie de structura acestora, iar structura, la rîndul ei, este funcţie de parageneza de echilibru termic. Cazurile de discontinuitate a variaţiei proprietăţilor la sticle şi topituri de silicaţi, la trecerea dintr-un subsistem de echilibru termic fazal în altul este frecvent constatată.

În acest sens, se consideră întărirea hidraulică a zgurei ca fiind determinată de prezenţa uneia sau a mai multor faze cvasiordonate „active", adică apte de a fi activate bazic sau sulfatic; şi că zgura fără proprietăţi hidraulice ar fi constituită din faze cvasiordonate „inactive".

Pentru confirmarea acestei ipoteze stau datele experimentale care se vor trata în cele ce urmează.

5.9.9.4. *ZGURA METALURGICĂ ACTIVATĂ ALCALIN ÎN CADRUL SISTEMULUI* $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Rezistenţele de întărire a zgurei granulate în cadrul sistemului $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, stabilite prin cercetările autorilor, sînt prezentate în diagramele din fig. 5.132—5.134. Fiecare diagramă reprezintă o secţiune prin sistemul

Scanned with OKEN Scanner

cuaternar, paralelă cu planul de bază, la nivelurile 5%, 10% și 15% MgO. Compoziția zgurei cercetată este dată de punctele situate la intersecția coordonatelor I, II, ... IX și I', II' ... IX'. În diagrame, de-a lungul liniilor I, II ... IX, se înserează zgura cu conținut de CaO constant; variabil fiind conținutul de Al_2O_3 și SiO_2; de-a lungul acestor linii se urmărește variația rezistențelor zgurei la trecerea de la zgura săracă în alumină la zgura bogată în alumină. În diagrame, de-a lungul liniilor I', II' ... IX', se înserează zgura cu conținut de Al_2O_3 constant, variabil fiind conținutul de CaO și SiO_2; de-a lungul acestor linii se poate urmări variația rezistențelor la trecerea de la zgura bazică la cea acidă.

În diagrame, s-au trasat compartimentele subsistemelor de echilibru termic, curbele de egală rezistență de întărire, pe probe de ciment metalurgic, alcătuit din 70% zgură și 30% clincher portland, ca activator.

Se constată că zgura, de diferite compoziții, este cuprinsă în mai multe compartimente de subsisteme. Curbele de egală rezistență alcătuiesc mameloane, a căror pante acoperă vizibil fiecare din cîmpurile subsistemelor, în așa fel că șirurile de curbe prezintă o variație continuă la zgura aparținînd fiecărui subsistem; șirurile de curbe marchează inflexiuni discontinue la trecerea dintr-un compartiment de subsistem în altul vecin.

În secțiunea prin sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ la nivelul MgO = 5% (fig. 5.132), zgura se grupează în compartimentele subsistemelor MI, MII, AX și AXI. Curbele de egală rezistență alcătuiesc 2 mameloane distincte, separate printr-o depresiune și anume: mamelonul zgurei bazice acoperă compartimentele subsistemelor melilitice MI și MII și formează o creastă, de valori maxime, pe linia de separație a compartimentelor BB'; mamelonul zgurei acide acoperă compartimentele subsistemelor AX și AXI, și formează o creastă de valori maxime de-a lungul liniei AA', care separă aceste compartimente.

În secțiunea prin sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, la nivelul MgO = =10% (fig. 5.133), zgura bazică acoperă compartimentele subsistemelor melilitice MI, MII și MIII; curbele de egală rezistență formează un mamelon a cărui pantă marchează inflexiuni vizibile pentru fiecare din subsisteme. Creasta valorilor maxime BB' se regăsește și aici, pe linia de separație între compartimentele subsistemelor MI și MII. Zgura acidă acoperă subsistemele AX, AXI, AXII și AXIII; curbele de egală rezistență dezvoltă un mamelon aparte, marcînd 4 pante cu inflexiuni bine conturate pentru fiecare din cele 4 subsisteme. Creasta valorilor maxime AA' se regăsește și aici, de asemenea sînt semnalate liniile de inflexiune CA', CK și CC', de-a lungul liniilor de separație a celor 4 subsisteme. Mamelonul zgurei bazice este separat de mamelonul zgurei acide printr-o depresiune a valorilor de rezistențe, care acoperă compartimentele AX și AXII.

În secțiunea prin sistemul $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, la nivelul MgO = 15% (fig. 5.134), zgura bazică acoperă numai compartimentul subsistemului melilitic MIII; zgura acidă acoperă subsistemele AX, AXII și AXIII. Curbele de egală rezistență se dezvoltă în mod cu totul distinct pentru fiecare din compartimentele subsistemelor; pantele marchează inflexiuni de-a lungul liniilor de separație a subsistemelor și anume liniile CA', CK, CC' și B'E.

S-a stabilit, în felul acesta, o inegală repartiție a proprietăților de întărire a zgurei în cadrul subsistemelor de echilibru termic ale sistemului $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$.

Scanned with OKEN Scanner

5.9.9.5. *ROLUL ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE ASUPRA TOPIRII ȘI GRANULĂRII ZGUREI METALURGICE*

În primul rînd, diagramele fig. 5.132—5.134 marchează foarte strînsa corelare a variației rezistențelor de întărire cu compartimentele subsistemelor, ale sistemului cuaternar, și anume: variația rezistențelor este continuă la zgura aparținînd aceluiași subsistem de echilibru termic; iar variația rezistențelor este discontinuă la trecerea dintr-un subsistem în altul.

În al doilea rînd, se constată că unele compartimente de subsisteme fazale grupează zgura caracterizată prin rezistențe de întărire mari, alte compartimente grupează zgura cu rezistență slabă.

De la aceste constatări se deduce că, constituția zgurei granulate este polifazală, iar proprietățile de întărire hidraulică sînt strîns legate de natura fazelor cvasiordonate prezente.

Se admite că, felul legăturilor ionilor în structurile respective determină activitatea hidraulică a acestora. Criteriul de considerare a reactivității unei zguri după „tipul fazelor cvasiordonate de parageneză" este just, din moment ce se arată că, sînt unele faze cvasiordonate „active" și altele „inactive".

Rolul echilibrelor termice la topirea și granularea zgurei este pus în evidență prin constatarea că proprietățile de întărire hidraulică sînt foarte strîns corelate cu distribuția compartimentelor subsistemelor în sistemul cuaternar. Aceasta duce la concluzia că, zgura aparținînd unui subsistem de echilibru termic este constituită din aceleași faze cvasiordonate, diferențiindu-se numai prin proporția dintre acestea. Discontinuitatea variației proprietății de întărire la trecerea dintr-un subsistem în altul, duce la concluzia că unele faze cvasicristaline dispar și în schimb apar altele.

Se arată că, zgura metalurgică, la care predomină fazele structurale cvasiordonate vitroase, se conformează regulilor echilibrelor termice ale sistemului din care fac parte; natura fazelor structurale cvasiordonate vitroase este determinată de echilibrele termice. Este un caz interesant, cînd se arată că legile de echilibru termic ale sistemului $CaO—MgO—Al_2O_3—SiO_2$, stabilite pentru solidificarea fazelor ordonate—cristaline, sînt în linii mari valabile și pentru agregarea fazelor cvasiordonate vitroase. La zgura de furnal granulată, fazele cvasiordonate vitroase pot fi considerate ca stadii incipiente ale fazelor cristaline.

5.9.9.6. *ZGURA METALURGICĂ ACTIVATĂ SULFATIC ÎN CADRUL SISTEMULUI $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$*

Zgura a fost preparată, plecînd de la oxizi puri prin topirea în cuptor cu arc electric pe o nacelă de grafit; prin răcirea bruscă în apă a picăturilor de topitură, s-au obținut granule în stare vitroasă. Pentru excitarea sulfatică, în vederea hidratării și întăririi, s-au făcut amestecuri pulverulente de 82 zgură + + 15 ghips calcinat + 3 clincher ciment portland, corespunzînd unui ciment de zgură sulfatată; corpurile de probă s-au încercat la ruperea de compresiune și încovoiere.

În diagrama din fig. 5.135 [219] se prezintă o secțiune în tetraedrul sistemului $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ prin planul $MgO = 5\%$, care cuprinde:

- Subsistemele de echilibru termic fazal (linii continue);

Scanned with OKEN Scanner

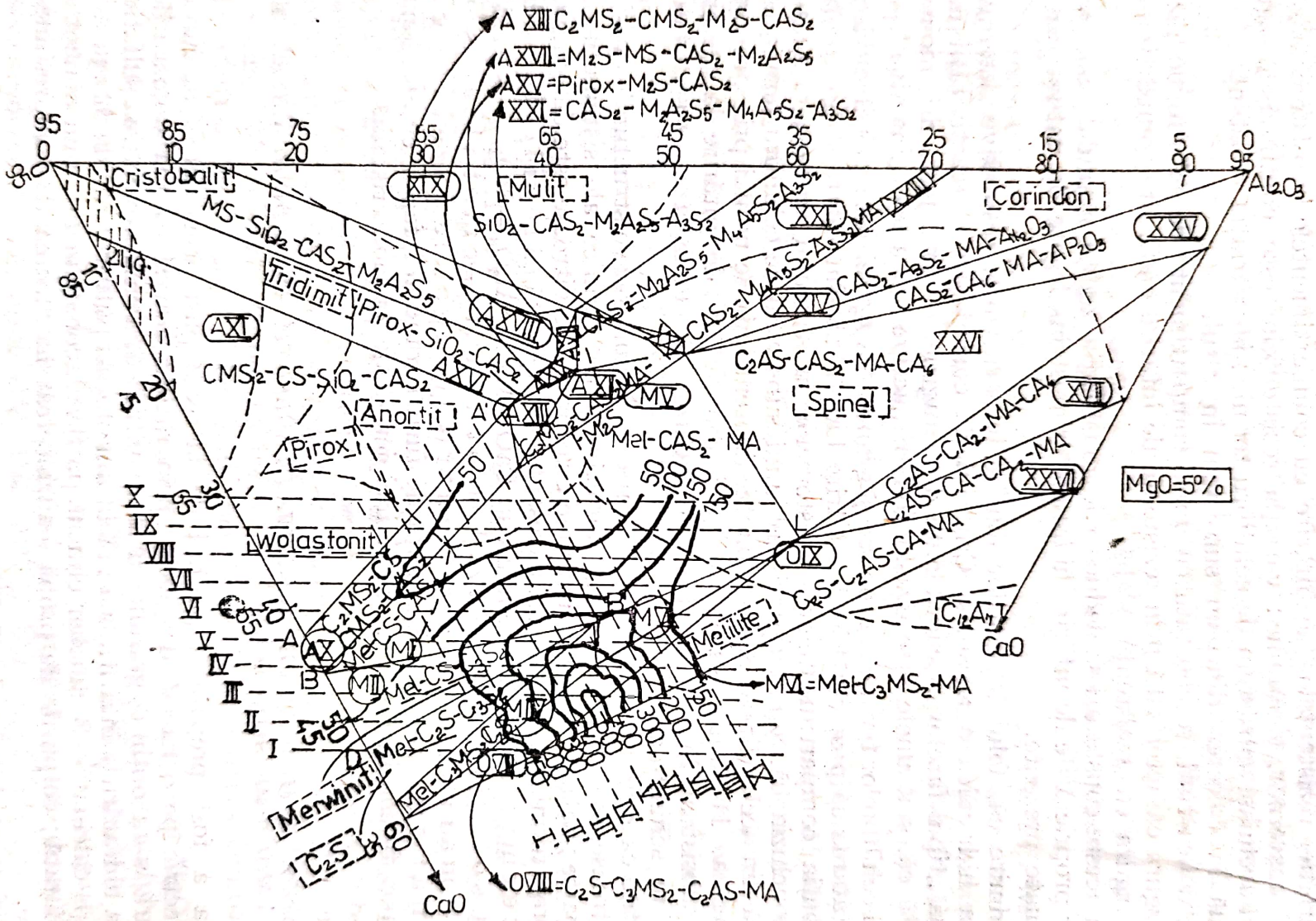


Fig. 5.135. Curbele de egală rezistență la întărirea sulfatică a zgurei în secțiunea prin sistemul $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ pentru conținut de MgO = 5%. Solacolu [219].

• Compartimentele de cristalizare primară, delimitate prin curbele limită ale fazelor (linii întrerupte);

• Compoziția zgurei studiate (puncte);

• Curbele de echirezistență de întărire sulfatică (linii groase).

Se constată că, zgura acoperă mai multe subsisteme de echilibru fazal. Curbele de echirezistență formează mameloane cu pante dispuse în mod diferit. Seria curbelor de echirezistență prezintă inflexiuni discontinue; discontinuitățile sînt situate sau la trecerea de la unul din subsistemele de echilibru termic fazal la alt subsistem vecin sau la trecerea de la un compartiment de cristalizare primară la alt compartiment adiacent.

În secțiunea plană prin sistemul $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (fig. 5.135), mameloanele curbelor de echirezistență cu pante distincte se dezvoltă după cum urmează:

• Zgura foarte bazică (ortosilicatică) acoperă compartimentul de cristalizare primară a ortosilicatului de calciu, respectiv a subsistemelor OVIII și OIX, alcătuind un relief al curbelor de echirezistență cu pante distincte pentru fiecare din cele două subsisteme, cu o muchie de inflexiune situată pe linia KL, care separă cele două subsisteme.

Zgura bazică (melilitică) acoperă subsistemele MI, MII, MIII, MIV, MV și MVI. Mamelonul curbelor de echirezistență formează pante distincte în subsistemele MI, MII și MV, cu cîte o muchie de inflexiune situată pe liniile BB' și CB', care separă subsistemul MI de cele vecine MII și MV. Relieful curbelor de echirezistență în subsistemele MII, MIII și MIV formează pante distincte cu cîte o muchie de inflexiune situată pe liniile DB' și FB', care separă subsistemele MIII de cele vecine MII și MIV. De asemenea, mamelonul curbelor de echirezistență în subsistemele MIV și MVI alcătuiește pante distincte cu muchii de inflexiune situate pe liniile BB' și CB', care separă subsistemul MI de cele vecine MII și MV. Relieful curbelor de echirezistență în subsistemele MII, MIII și MIV formează pante distincte cu cîte o muchie de inflexiune situată pe liniile DB' și FB', care separă subsistemele MIII de cele vecine MII și MIV. De asemenea, mamelonul curbelor de echirezistență în subsistemele MIV și MVI alcătuiește pante distincte cu muchii de inflexiune situate pe liniile GH, HB' și HL, care delimitează aceste subsisteme între ele, precum și pe cele adiacente MIII și OVIII.

• Zgura acidă (akermanit-anortitice) este situată în subsistemul AX; relieful curbelor de echirezistență se dezvoltă cu o creastă de inflexiune BC, așezată pe linia de demarcație care separă acest subsistem de cel vecin MI.

Rezultatele experimentale au pus în evidență:

Existența structurilor vitroase de mai multe tipuri. În cadrul sistemului $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$, zgura grupată în anumite subsisteme este caracterizată prin reacții de hidratare sulfatică active care duc la întărirea foarte bună, spre deosebire de alte subsisteme care grupează zgura inactivă. Aceasta face să admitem că, modul de structurare al cationilor și anionilor în structurile vitroase are drept consecință reactivitatea diferită la hidratare sulfatică a zgurei, ceea ce dovedește că în sistemul studiat se întîlnesc mai multe tipuri de structuri vitroase cvasiordonate; proprietățile de hidratare și întărire sulfatică depind de natura fazelor vitroase prezente în structură.

Eterogenitatea structurilor vitroase. În cadrul sistemului $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ se constată variația continuă a curbelor de echirezistență la zgura care aparține aceluiași subsistem fazal și variația discontinuă la trecerea dintr-un subsistem în altul. Variația continuă a proprietăților

Scanned with OKEN Scanner

de hidratare sulfatică pentru zgura din același subsistem de echilibru obligă să admitem prezența concomitentă în structură a mai multor faze vitroase, care, pentru zgura aparținînd aceluiași subsistem, rămîn calitativ aceleași, diferențiindu-se de la o zgură la alta prin raportul cantitativ dintre aceste faze. Variația discontinuă a proprietăților de hidratare sulfatică la trecerea dintr-un subsistem în altul arată o schimbare calitativă, anume unele faze structurale vitroase dispar și apar altele noi.

Corelația dintre echilibrele termice fazale și structurile vitroase a zgurei. În cadrul sistemului $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ se constată concordanța remarcabilă care există între alura curbelor de echirezistență la întărirea sulfatică și diagrama echilibrelor termice fazale ale sistemului cuaternar. Variația discontinuă a proprietăților de hidratare sulfatică apare sau la trecerea dintr-un subsistem fazal în altul, sau la trecerea de la un compartiment de cristalizare primară în altul. Vom admite că, structurile vitroase depind de subsistemele fazale și, pe lîngă aceasta, că faza primară joacă un rol preponderent.

Rolul echilibrelor termice la formarea structurilor cvasiordonate vitroase la zgură și, implicit, a proprietăților de hidratare sulfatică a zgurei se află în strînsă corelare existentă între proprietăți față de domeniile subsistemelor de echilibru termic. A rezultat, în primă ipoteză, că zgura care se înscrie în același subsistem de echilibru fazal, implică prezența acelorași faze structurale vitroase. Caracterizarea structurilor vitroase, respectiv a proprietăților de hidratare, și întărirea sulfatică a zgurei în funcție de paragenezele fazale constituie un criteriu mulțumitor.

Aceasta ne face să admitem că, zgura constituită din structuri cu faze vitroase se supune unor reguli de echilibru termic și că echilibrele termice fazale sînt acelea care determină nașterea paragenezelor fazelor vitroase. S-a pus în evidență că, deși legile echilibrelor termice fazale ale sistemului $MgO—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ sînt stabilite și sînt valabile pentru solidificarea și formarea fazelor cristaline, ele își păstrează în linii mari valabilitatea și pentru agregarea și formarea fazelor vitroase cvasiordonate. În acest sens fazele structurale vitroase pot fi considerate forme structurale incipiente ale fazelor cristaline.

5.9.10. SISTEMUL $CaO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$

Este parțial studiat și anume, în partea sa bazică, care intersectează chimia cimenturilor portland și aluminoase (fig. 5.136) [220], precizînd că alitul $3CaO \cdot SiO_2$ este componentul valoros, cu proprietăți de întărire hidraulică a cimenturilor portland, și aluminații de calciu, $CaO \cdot Al_2O_3$ și $CaO \cdot 2Al_2O_3$, sînt componenții cu proprietăți de întărire hidraulică, la cimenturile aluminoase.

În această parte, sistemul se împarte în următoarele subsisteme:

Subsistemul P_I, de componență $CaO—C_3S—C_3A—C_4AF$. Masele care fac parte din acest subsistem, deși cuprind alit (C_3S), totuși nu sînt cimenturi portland, deoarece conțin CaO liber; acest constituent nu trebuie să se găsească în cimenturile portland, întrucît provoacă inconstanța de volum a cimentului întărit; hidratarea CaO liber are loc cu mărire de volum, ceea ce face ca mortarele și betoanele întărite să se umfle.

Scanned with OKEN Scanner

Subsistemul P'_I de compoziție $CaO-C_3S$ soluție solidă (C_4AF-C_2F), cuprinde mase care au alitul (C_3S) ca constituent, totuși din cauza prezenței CaO liber se exclud ca cimenturi portland.

Subsistemul P_{II} de componență $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, reprezintă locul din sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ în care se găsesc aproape toate cimenturile portland: aparținînd acestui subsistem au următorii constituenți: alitul (C_3S), belitul (C_2S), ferit aluminatul tetracalcic (C_4AF) și aluminatul tricalcic (C_3A).

Subsistemul P'_{II}, de componență C_3S-C_2S, soluție solidă (C_4AF+C_2F), reprezintă locul din sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ în care, de asemenea, se găsesc cimenturi portland.

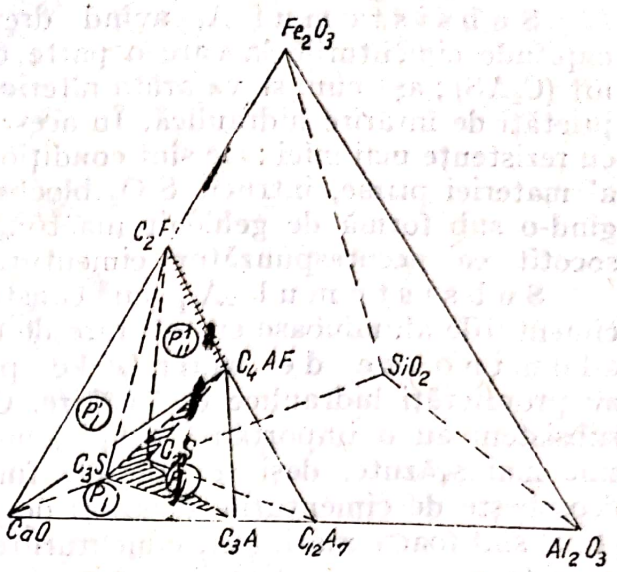


Fig. 5.136. Parageneze de echilibru termic la cimenturi în sistemul $CaO-Al_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Lea, Parker [220].

Cimenturile portland aparținînd acestei parageneze au o importanță practică secundară, din cauza dificultăților de fabricație, fiind foarte bogate în Fe_2O_3.

Rezultă că din întreg sistemul $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$, singurele subsisteme valabile pentru chimia cimenturilor portland sînt cele aferente tetraedrelor P_{II} și P'_{II}.

Identificarea paragenezei după compoziția oxidică a masei. Cunoscînd compoziția oxidică se poate deduce parageneza de echilibru termic dacă se pleacă de la următoarele considerații:

La masele oxidice, aparținînd subsistemului P_{II}, $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, întregul conținut de Fe_2O_3 este legat cu o parte din conținutul de Al_2O_3 și CaO sub forma compusului $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ în raport echimolecular:

$$M_{Al} = \frac{1 \text{ Mol } Al_2O_3}{1 \text{ Mol } Fe_2O_3} = \frac{102}{159,6} = 0,64$$

Aceste cimenturi avînd un exces de Al_2O_3, pentru a forma $3CaO \cdot Al_2O_3$ rezultă că sînt caracterizate prin: $M_{Al} = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_3} > 0,64$.

La masele oxidice, aparținînd subsistemului P'_{II}, C_3S-C_2S, soluție solidă (C_4AF+C_2F), numai o parte din Fe_2O_3 este legat sub formă de $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; ele au un excedent de Fe_2O_3 pentru a da $2CaO \cdot Fe_2O_3$ din soluție solidă. Masele aparținînd acestui subsistem sînt caracterizate prin: $M_{Al} = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_2} < 0,64$.

În chimia cimentului, raportul $M_{Al} = \%\ Al_2O_3/\%\ Fe_2O_3$ se numește modul de alumină, iar $M_{Si} = \frac{\%\ SiO_2}{\%\ Al_2O_3 + \%\ Fe_2O_3}$ se numește modul de silice.

Subsistemul A_1, încadrat în constituenții $CA-C_{12}A_7-C_2S-C_4AF$, reprezintă locul din sistemul cuaternar în care sînt cuprinse aproape toate cimenturile aluminoase tehnice, cu proprietățile cele mai remarcabile. Aceste cimenturi aluminoase sînt denumite cimenturi aluminoase de tipul de parageneză I. Constituenții acestora sînt: CA, $C_{12}A_7$, C_4AF și C_2S.

Scanned with OKEN Scanner

Subsistemul A_I' avînd drept constituenţi $CA—C_2AS—C_2S—C_4AF$, cuprinde cimenturile la care o parte din Al_2O_3 este legat sub formă de gehlenit (C_2AS); aşa cum se va arăta ulterior, gehlenitul este un component fără proprietăţi de întărire hidraulică. În acest tetraedru se găsesc cimenturi aluminoase cu rezistenţe mai mici; ele sînt condiţionate de un conţinut foarte redus de SiO_2 al materiei prime, întrucît SiO_2 blochează o cantitate importanţă de Al_2O_3, legînd-o sub formă de gehlenit inactiv. Din aceste motive, subsistemul A_I este socotit ca necorespunzător cimenturilor aluminoase de calitate.

Subsistemul A_{II} cu constituenţii $CA—CA_2C_2AS—CAF_2$ cuprinde cimenturile aluminoase cu saturare de calce scăzută, denumite cimenturile aluminoase de tipul de parageneză II; compuşii CA şi CA_2 au proprietăţi hidraulice de întărire. Cimenturile aluminoase aparţinînd acestui subsistem au o importanţă tehnică mai redusă; rezistenţele lor iniţiale (1 zi) sînt mai scăzute, deşi rezistenţele finale (28 zile) sînt foarte mari, ceea ce le deosebeşte de cimenturile de tipul de parageneză I, la care rezistenţele iniţiale (1 zi) sînt foarte mari. Sînt cimenturi refractare din care se fac betoane şi mortare refractare.

Subsistemul A_{II}' de componenţă $CA—C_2AS—C_4AF—CAF_2$ cuprinde cimenturi la care întreaga cantitate de SiO_2 din materia brută fixează o bună cantitate de Al_2O_3 ca gehlenit (C_2AS) lipsit de proprietăţi hidraulice. Din cauza prezenţei gehlenitului, precum şi a absenţei compusului CA_2 cu proprietăţi hidraulice, această parageneză este practic evitată.

Rezultă că, din întreg sistemul $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ rămîn ca subsisteme valabile pentru cimenturile aluminoase tehnice numai subsistemele A_I şi A_{II}. Se desprind două tipuri principale de cimenturi aluminoase: cimenturile aluminoase de tipul parageneză I, cu saturare ridicată cu calce, şi cimenturi aluminoase de tipul parageneză II, cu saturare cu calce scăzută. Amestecurile de materii prime astfel dozate încît compoziţia oxidică să le facă să se plaseze în una sau alta din aceste subsisteme, conduc la cimenturi aluminoase de unul sau altul din tipurile arătate.

5.9.10.1. *SISTEMUL* $CaO—2CaO \cdot SiO_2—12CaO \cdot 7Al_2O_3—4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$

Pe diagrama în perspectivă apar cele patru subsisteme ternare componente (fig. 5.137) [98] Sistemul cuaternar se împarte în trei tetraedre de subsisteme şi anume:

Subsistemul P_I, $CaO—C_3S—C_3A—C_4AF$, căruia îi corespunde peritecticul γ_1.

Subsistemul P_{II}, $C_3S—C_2S—C_3A—C_4AF$, căruia îi corespunde eutecticul ε_2.

Subsistemul P_{III}, $C_2S—C_3A—C_{12}A_7—C_4AF$, căruia îi corespunde eutecticul ε_3.

Ansamblul reprezintă un sistem cuaternar cu doi compuşi binari incongruenţi (C_3S şi C_3A) după tipul discutat (fig. 4.89). În diagramă se dezvoltă suprafeţele limită şi suprafeţele limită de resorbţie; ele despart sistemul în compartimentele de cristalizare primară. Ca detaliu sînt desenate separat fiecare compartiment de cristalizare primară (fig. 5.138) [222].

Important pentru chimia cimentului este compartimentul de cristalizare primară a alitului (fig. 5.138, c), care are o conformaţie foarte îngustă; topiturile din acest compartiment stau în echilibru cu C_3S, adică alitul este insolubil în aceste topituri din care se separă. După cum s-a arătat în partea teoretică

Scanned with OKEN Scanner

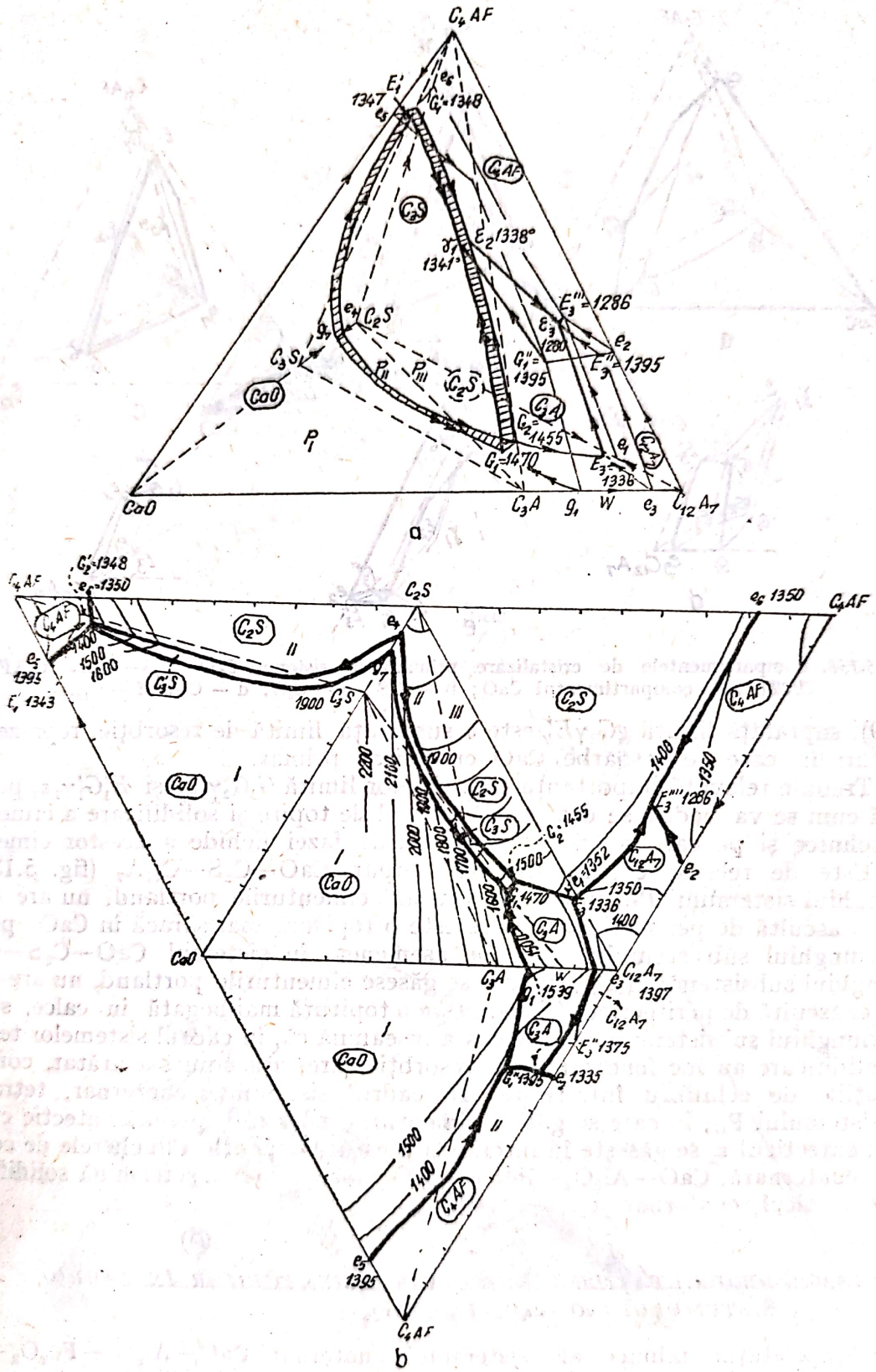


Fig. 5.137. Sistemul cuaternar $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$. Lea, Parker [221].

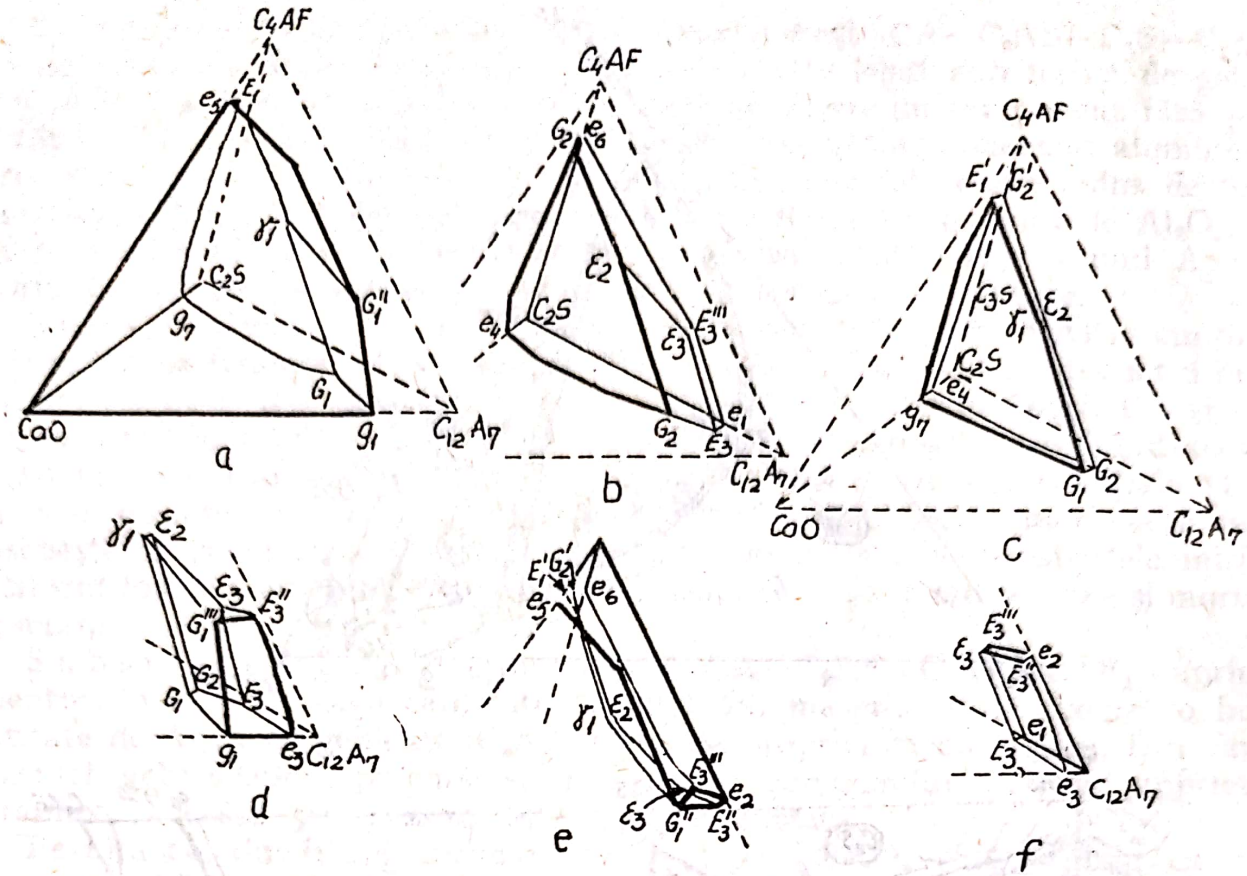


Fig. 5.138. Compartimentele de cristalizare primară în sistemul $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$. Kühl [222]. a — compartimentul CaO; b — C_2S; c — C_3S; d — C_3A; f — $C_{12}A_7$.

(4.89), suprafața limită $gG_1\gamma E_1'$ este o suprafață limită de resorbție, reprezentînd topituri în care se resoarbe CaO cristalizat primar.

Trebuie relevată importanța suprafețelor limită $G_1G_2\gamma_1\varepsilon_2$ și $E_1'G_1'\gamma_1\varepsilon_2$ pe care, după cum se va vedea se desfășoară traseul de topire și solidificare a cimenturilor tehnice și pe care se găsesc compozițiile fazei lichide a acestor cimenturi.

Este de relevat că, în sistemul ternar $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ (fig. 5.137, b) triunghiul sistemului P_{II}, în care se situează cimenturile portland, nu are eutectic; el ascultă de peritecticul G_2 care este o topitură mai săracă în CaO, plasată în triunghiul subsistemului P_{III}. De asemenea, în sistemul $CaO-C_2S-C_4AF$, triunghiul subsistemului P_{II}, în care se găsesc cimenturile portland, nu are eutectic; el ascultă de peritecticul G_2', care este o topitură mai bogată în calce, situată în triunghiul subsistemului P_I. Aceasta înseamnă că, în cadrul sistemelor ternare, la solidificare au loc fenomenele de resorbție care, așa cum s-a arătat, complică situațiile de echilibru întrerupte. În cadrul sistemului cuaternar, tetraedrul subsistemului P_{II}, în care se găsesc cimenturile portland, posedă eutectic cuaternar; eutecticul ε_2 se găsește în interiorul acestui tetraedru. Clincherele de compoziție cuaternară, $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$, încep topirea și termină solidificarea la eutecticul cuaternar ε_2.

5.9.10.2. *PROPRIETĂȚILE TEHNICE ALE CIMENTURILOR ÎN CADRUL SISTEMULUI* $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$

Proprietățile tehnice ale sistemului cuaternar $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ au fost determinate, [223] și anume în secțiunea $CaO-P-P'$ în care se găsesc clinchere cu conținut de Fe_2O_3 în limitele cimenturilor uzuale din tehnică (fig.

Scanned with OKEN Scanner

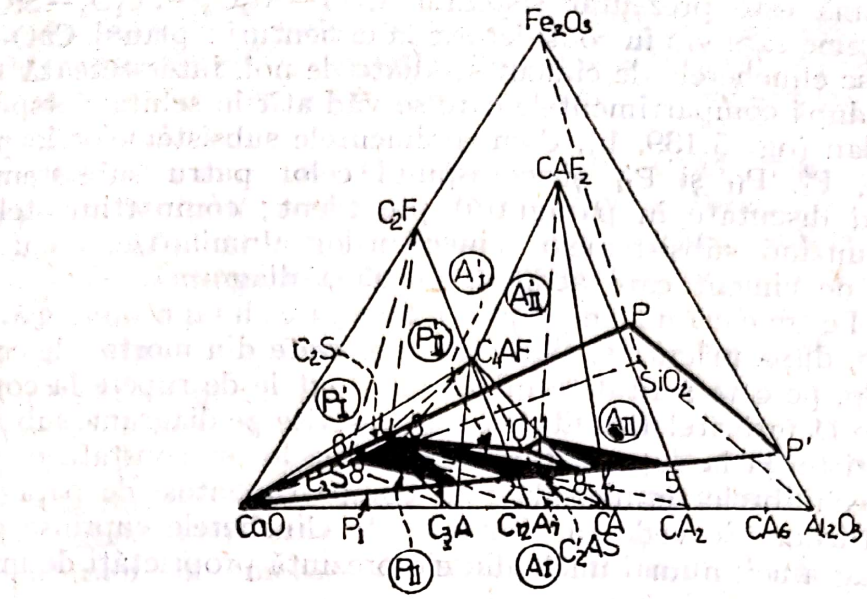


Fig. 5.139. Curbele de egală rezistență la compresiune la întărirea cimenturilor în sistemul $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Solacolu [223].

Scanned with OKEN Scanner

5.139, a). În diagramă este prezentat sistemul $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ cu tetraedrele de subsisteme care vin în considerație la cimenturi: planul CaO—P—P', în care se găsesc clincherele de ciment studiate de noi, intersectează tetraedrele subsistemelor după compartimentele care se văd atît în schița perspectivă cît și în epura din plan (fig. 5.139, b). Compartimentele subsistemelor în planul CaO—P—P' sînt P_I, P'_I, P_{II} și P'_{II} și corespund celor patru subsisteme ale cimenturilor portland discutate în paragraful precedent; compartimentele A_I, A'_I, A_{II} și A'_{II}, corespunzînd subsistemelor cimenturilor aluminoase. S-au făcut sinteze de clincher de ciment care acoperă întreaga diagramă.

Rezistențele mecanice de întărire hidraulică. Din clincherele sintetizate, după măcinare, s-au făcut epruvete din mortar de compoziție 1 ciment : 3 nisip, pe care s-au determinat rezistențele de rupere la compresiune, după 28 zile de la întărire. Rezultatele sînt înscrise pe diagrame sub formă de curbe de egală rezistență la rupere. Din examinarea lor se constată o vădită corespondență între echilibrele termice date de compartimentele de parageneză și rezistențele cimenturilor. Se vede că, dintre toate clincherele cuprinse pe întreaga suprafață a diagramei, numai unele din ele prezintă proprietăți de întărire hidraulică:

Subsistemele P_I și P'_I, $CaO—C_3S—C_3A—C_4AF$, respectiv $CaO—C_3S$—soluție solidă ($C_4AF + C_2F$), cuprind clincher a căror rezistențe de întărire sînt nule, din cauza conținutului de CaO liber; în primele zile cimenturile se întăresc datorită conținutului lor de alit (C_3S), dar după întărire se produce hidratarea CaO liber, fenomen care are loc cu mărire de volum, ceea ce face ca rezistențele să scadă pînă devin nule.

Subsistemul P_{II}, $C_3S—C_2S—C_3A—C_4AF$. Secțiunea prin acest tetraedru este acoperită de un relief al curbelor de egală rezistență, cu un maxim pronunțat către masele apropiate de vîrful C_3S; relieful coboară brusc către vîrful C_3A; de asemenea, rezistențele devin nule către muchia $C_2S—C_3A$. Rezultă că masele apropiate de vîrful C_3S; avînd un conținut foarte ridicat din acest compus, au și rezistențele de întărire cele mai bune; masele sînt din ce în ce mai sărace în alit cu cît sînt mai apropiate de vîrful C_3A. respectiv muchia $C_3A—C_2S$. Aceasta scoate în evidență rolul alitului (C_3S) drept constituent valoros la întărirea cimentului portland. Relieful curbelor de egală rezistență prezintă o linie de maxim (creastă) de-a lungul dreptei ce unește punctul C_3S cu peritecticul G_1 (fig. 5.139, b); aceasta linie reprezintă „limita de saturare maximă de calce" a cimenturilor portland.

Tetraedrul P_{II} este flancat de tetraedrul subsistemului $C_2S—C_3A—C_{12}A_7—C_4AF$, unde rezistențele clincherelor sînt foarte mici, din cauză că nici unul din componenți nu sînt activi din punctul de vedere al întăririi hidraulice.

Prin examinarea diagramei reiese că, numai masele din subsistemul P_{II} sînt cimenturile portland, normale, a căror rezistențe se înscriu în limitele prevăzute de prescripțiile standardelor de calitate.

Rezistențele mecanice ale cimenturilor aluminoase pe mortare (1 ciment : 3 nisip), stabilite prin studiul nostru, sînt redate pe diagrama care cuprinde curbele de egală rezistență la compresiune (fig. 5.139). Diagrama arată o vădită corelație între echilibrele termice și rezistențele cimenturilor.

Subsistemul A_I, $Ca—C_{12}A_7—C_2S—C_4AF$, este acoperit de un relief al curbelor de rezistență, care prezintă un maxim către vîrful CA și coboară către muchia $C_2S—C_{12}A_7$, ceea ce confirmă că, componentul CA este elementul activ al procesului de întărire. Relieful curbelor de egală rezistență formează

Scanned with OKEN Scanner

o linie de maxim (creastă) de-a lungul dreptei $CA-C_2S$; în epura în spațiu, linia de maxim $CA-CS_2$ se găsește în planul $CA-C_2S-C_4AF$ care este „planul limită de saturare cu calce" a cimenturilor aluminoase de tipul de parageneză I.

Subsistemul A'_I, $CA-C_2AS-C_2S-C_4AF$, este acoperit de un relief al curbelor de egală rezistență care coboară abrupt de la planul de maxim $CA-C_2S-C_4AF$, către vîrful gehlenitului (C_2AS). Aceasta pune în evidență rolul negativ al gehlenitului drept component hidraulic. Locul compoziției optime a acestor cimenturi aluminoase este tot pe planul $CA-C_2S-C_4AF$, același cu cel al cimenturilor aluminoase de tipul de parageneză I.

Subsistemul A_{II}, $CA-CA_2-C_2AS-CAF_2$, este locul cimenturilor aluminoase de tipul II de parageneză. În acest tetraedru se dezvoltă un relief al curbelor de egală rezistență cu un maxim la vîrful CA, care coboară către vîrful gehlenitului C_2AS. Linia de maxim se găsește în planul $CA-C_2AS-CAF_2$; acest plan este „planul limită de saturare cu calce" a cimenturilor aluminoase, de tipul de parageneză II.

Subsistemul A'_{II}, $CA-C_2AS-C_4AF-CAF_2$, este acoperit de o depresiune a reliefului curbelor de egală rezistență. Scăderea de rezistențe în acest subsistem se explică prin faptul că, numai o parte din Al_2O_3 disponibil este legată drept component activ CA și restul este fixat ca C_2AS, C_4AF, CAF_2. Maximul de rezistențe apare tot pe planul $CA-C_2AS-CAF_2$, comun cu maximul subsistemului A_{II}.

În rezumat, privind proprietățile tehnice ale cimenturilor aluminoase în cadrul celor patru subsisteme, se constată că apar două plane de maxime a rezistențelor: planul $CA-C_2S-C_4AF$, comun subsistemelor A_I și A'_I, și planul $CA-C_2AS-CAF_2$, comun subsistemelor A_{II} și A'_{II}. Aceste două plane de maxime definesc cele două tipuri distincte de cimenturi aluminoase I și II.

Proprietățile tehnice prezintă o continuitate în cadrul maselor cuprinse în același tetraedru de subsistem și o discontinuitate cînd se trece dintr-un tetraedru de subsistem în altul. Faptul că, proprietățile se ordonează după tetraedre de subsisteme, respectînd anumite reguli cu maxime și minime, arată corelația strînsă între echilibrele termice care determină parageneza constituenților care iau naștere la ardere și proprietatea respectivă.

5.9.10.3. *LOCUL CIMENTURILOR ÎN SISTEMUL* $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

În cadrul acestui sistem (fig. 5.140) [224], cimenturile portland se încadrează în poliedrul ABCDEFGH, iar cimenturile aluminoase în poliedrul IMNORSTV. Fiecare poliedru este împărțit în compartimente, care arată locul cimenturilor portland speciale (fig. 5.140) și a cimenturilor aluminoase speciale. Epura este împărțită și în coordonate modulare $M_{Si} = \%\ SiO_2/\%\ (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ și $M_{Al} = \%\ Al_2O_3/\%\ Fe_2O_3$.

Definirea cimenturilor prin compoziția celor patru oxizi de bază implică o reprezentare grafică în diagrama cuaternară, a cărei folosire este laborioasă și greoaie. Exprimarea modulară aduce o simplificare a reprezentării grafice. Din sistemul cuaternar modulat derivă reprezentarea cimenturilor în diagramă

Scanned with OKEN Scanner

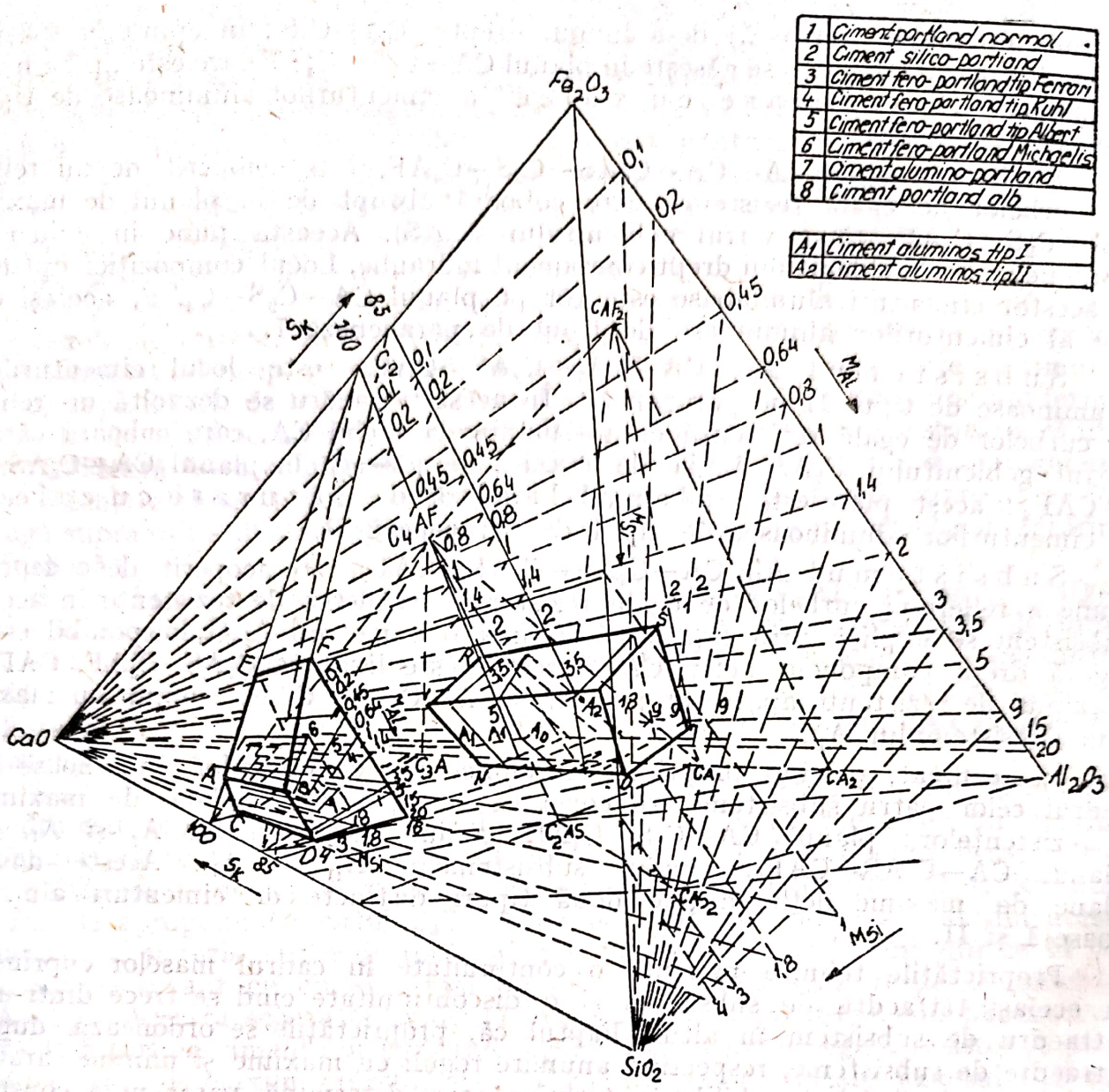


Fig. 5.140. Epura reprezentării locului cimenturilor în sistemul $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$. Solacolu [224].

de două axe rectangulare, cum arată fig. 5.141 [224]. Diagrama se construiește punîndu-se în abscisă valorile M_{Al} și în ordonată valorile M_{Si}. Fiecare punct de pe diagramă reprezintă un ciment de un anumit M_{Si} și M_{Al}, care poate fi saturat cu diferite grade de saturare S_K.

5.9.10.4. *CINETICA REACȚIILOR LA SINTERIZAREA CLINCHERELOR DE CIMENT PORTLAND CONFORM ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE*

5.9.10.4.1. Echilibrele termice fazale la sinterizarea clincherului de ciment portland. Pentru a urmări solidificarea clincherelor, se va fixa în diagramă punctul *P* dat de compoziția sa oxidică (fig. 5.142). Plecînd de la acest punct se va construi traseul de solidificare după cum urmează:

Scanned with OKEN Scanner

Perioada 1-a: solidifică primar CaO + liq pe traseul PR, care se construieşte unind CaO cu punctul P, pînă ce dreapta intersectează suprafaţa limită de resorbţie $gG_1\gamma_1E_1'$ în punctul R;

Perioada a 2-a: are loc resorbţia CaO cu formare de C_3S + liq pe traseul RV; din punctul R traseul parcurge suprafaţa limită de resorbţie pe linia de pantă de la R la V; punctul V se găseşte la intersecţia dreptei care uneşte punctul C_3S cu punctul P cu suprafaţa limită;

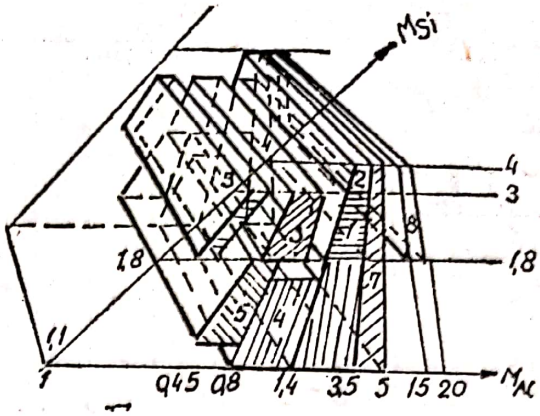
Perioada a 3-a: cristalizează C_3S + liq pe traseul VU; din punctul V traseul străbate compartimentul de cristalizare C_3S pe dreapta C_3S—P—V—U. Punctul U se găseşte la intersecţia acestei drepte cu suprafaţa limită $G_1G_2\gamma_1\varepsilon_2$;

Perioada a 4-a: cristalizează concomitent $C_3S + C_3A$ + + liq pe traseul UZ; din punctul U traseul urmează suprafaţa limită $G_1G_2\gamma_1\varepsilon_2$ care separă compartimentele C_3S şi C_3A; punctul Z se găseşte unind G_1 cu U pînă la intersecţia cu curba limită $G_2\varepsilon_2$;

Perioada a 5-a: cristalizează $C_3S + C_3A + C_2S$ + liq pe traseul $Z\varepsilon_2$; din punctul Z traseul urmează curba limită $G_2\varepsilon_2$ care separă compartimentele de cristalizare C_3S, C_3A, C_2S;

Perioada a 6-a: în punctul eutectic ε_2 solidifică $C_3S + C_3A + C_2S + C_4AF$ + liq; acest punct este un punct cvintriplu invariant, unde lichidul se epuizează eutectic.

Întrucît toate cimenturile portland se situează în tetraedrul subsistemului P_{II}, rezultă că traseul de solidificare se termină totdeauna în eutecticul cuaternar ε_2.



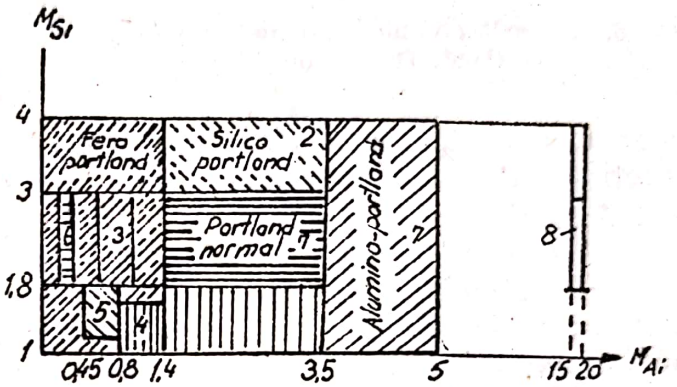


Fig. 5.141. Reprezentarea modulară a cimenturilor portland. Solacolu [224]. 1 — ciment portland normal; 2 — ciment silico — portland; 3 — ciment fero-portland Ferrari; 4 — ciment fero-portland Kühl; 5 — ciment fero-portland Albert; 6 — ciment fero-portland Michaelis; 7 — ciment aluminoportland; 8 — ciment portland alb.

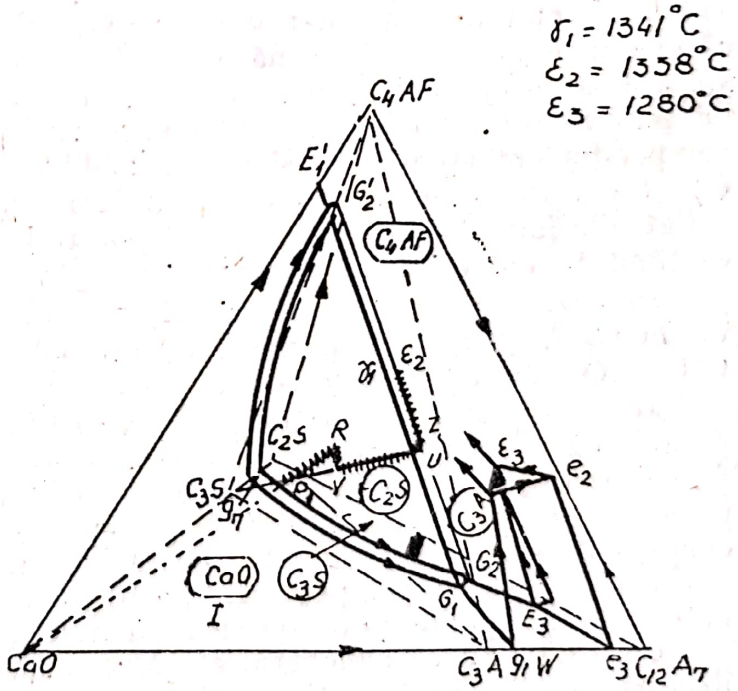


Fig. 5.142. Topirea şi solidificarea clincherului de ciment portland în cadrul sistemului $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$. Solacolu.

Scanned with OKEN Scanner

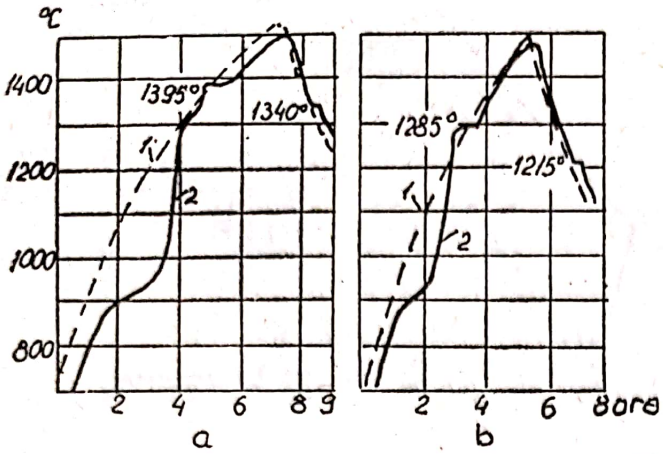


Fig. 5.143. Analiza termică la făina brută de ciment portland. Dyckerhoff [225].

5.9.10.4.2. Mecanismul sinterizării clincherelor de ciment portland. Prin încălzirea făinei brute de ciment au loc la început reacții în fază solidă. Carbonatul de calciu se disociază începînd de la 800 °C și continuă pînă la 960 °C. Reacția în fază solidă a CaO liber cu Al_2O_3 și SiO_2 începe la 800 °C și progresează cu creșterea temperaturii. Așa cum s-a arătat anterior, iau naștere simultan diverși aluminați și silicați de calciu; dintre aluminați se formează în primul rînd $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; dintre silicați, cel dintîi se formează $2CaO \cdot SiO_2$. Pînă la temperatura la care apare faza lichidă, cea mai mare parte din CaO a intrat în reacție. Aceasta arată că reacțiile în fază solidă sînt foarte active;

Apariția fazei lichide în clincherul de ciment a fost stabilită prin observații directe la microscop sau microscopul electronic pentru temperaturi înalte, cum și prin curbele de analiză termică. Curba (fig. 5.143, a) [225] redă analiza termică a unei făine de ciment fără Fe_2O_3, iar curba (fig. 5.143, b) reprezintă analiza termică a unei făine normale de fabrică, cu conținut de Fe_2O_3. Curbele prezintă un palier la circa 900 °C, datorită disocierii carbonatului de calciu. Pe curbe se recunoaște un efect exotermic: la 1395 °C, pentru făina fără Fe_2O_3, respectiv la 1285 °C pentru făina cu Fe_2O_3. Acest efect exotermic este datorit formării alitului; temperatura de 1395 °C corespunde eutecticului ternar $E_3 =$ = 1335 °C, al subsistemului III a sistemului $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ (fig. 5.106); temperatura de 1285 °C corespunde eutecticului $\varepsilon_3 = 1280$ °C al subsistemului III al sistemului cuaternar $CaO—Al_2O_3—Fe_2O_3—SiO_2$ (fig. 5.137). Se observă că efectul exotermic al formării alitului coincide cu temperaturile eutectice de apariție a fazei lichide, ceea ce este un indiciu că a l i t u l s e f o r m e a z ă î n p r e z e n ț a f a z e i l i c h i d e. Faza lichidă din clincher, la 1338 °C, are compoziția eutecticului ε_2 și anume: 54,8% CaO, 22,7% Al_2O_3, 16,5% Fe_2O_3, 6% SiO_2. În topitura eutectică ε_2 intră în fuziune numai o parte din SiO_2 și CaO din făina brută; topitura este foarte bogată în Al_2O_3 și Fe_2O_3. Se observă că topitura eutectică are raportul $M_{Al} = \%\ Al_2O_3/\%\ Fe_2O_3 = 22,7/16,5 = 1,38$.

În cazul cînd clincherul are $M_{Al} > 1,38$, topitura conține toată cantitatea de Fe_2O_3 împreună cu o parte alicotă de Al_2O_3, CaO, SiO_2; restul de Al_2O_3, CaO, SiO_2 rămîne în fază solidă; în acest caz, Fe_2O_3 este fondantul principal.

În cazul cînd clincherul are $M_{Al} < 1,38$, întreaga cantitate de Al_2O_3 împreună cu o parte alicotă de Fe_2O_3, CaO, SiO_2 intră în topire; surplusul de Fe_2O_3, CaO, SiO_2 rămîne în fazele solide; în acest caz, Al_2O_3 este fondantul principal. Se observă că, clincherul cu $M_{Al} = 1,38$ prezintă cele mai ușoare condiții de sinterizare dînd la 1338 °C cea mai mare cantitate de fază lichidă.

Prin ridicarea temperaturii peste 1338 °C, traseul de topire, plecînd din eutecticul ε_2, poate parcurge următoarele direcții (fig. 5.142):

C a z u l I: dacă clincherul are $M_{Al} = Al_2O_3/Fe_2O_3 > 1,38$, traseul de topire urmează curba limită $\varepsilon_2 G_2$, comună compartimentelor de cristalizare primară C_3S, C_2S, C_3A. Topiturile de-a lungul acestei curbe limită stau în echilibru cu fazele solide C_3S, C_2S, C_3A; a intrat complet în topire C_4AF.

Scanned with OKEN Scanner

Cazul II: dacă clincherul are $M_{Al} = Al_2O_3/Fe_2O_3 < 1{,}38$ traseul de topire urmează curba limită $\varepsilon_2 G_2'$, comună compartimentelor de cristalizare primară C_3S, C_2S, C_4AF. Topiturile stau în echilibru în prezența acestor trei faze solide; C_3A a intrat complet în topire.

Cazul III: dacă clincherul are un conținut ridicat de CaO, traseul de topire urmează curba limită $\varepsilon_2\gamma_1$, comună compartimentelor de cristalizare primară C_3S, C_3A, C_4AF. Topiturile stau în echilibru în prezența acestor trei faze solide; C_2S a intrat complet în topire.

Luînd în considerație numai cimenturile cu saturare normală cu CaO, topiturile situate pe curbele limită, care stau în echilibru cu trei faze solide, se modifică în așa fel prin ridicarea temperaturii, încît una din cele trei faze solide intră în topitură și se vor găsi topituri care stau în echilibru cu două faze solide. Traseul de topire părăsește curbele limită și se dirijează pe suprafețele limită care despart cîte două compartimente de cristalizare primară. Se pot întîlni următoarele posibilități: la topituri de cazul I ($C_3S + C_2S + C_3A$ + liq) este posibil:

Cazul Ia. Traseul de topire se deplasează pe suprafața limită dintre C_3S—C_2S; în acest caz a intrat în topire C_3A; topitura stă în echilibru cu fazele solide $C_3S + C_2S$ + liq;

Cazul Ib. Traseul de topire se situează pe suprafața limită dintre C_3S—C_3A; în acest caz intră în topire C_2S; topitura stă în echilibru cu fazele solide $C_3S + C_3A$ + liq.

La topiturile din cazul II ($C_3S + C_2S + C_4AF$ + liq) există următoarele posibilități:

Cazul IIa. Traseul de topire se deplasează pe suprafața limită dintre C_3S—C_2S; în acest caz a intrat în topire C_4AF; topitura stă în echilibru cu fazele solide $C_3S + C_2S$ + liq);

Cazul IIb. Traseul de topire se situează pe suprafața limită dintre C_3S—C_4AF; în acest caz, topiturile se găsesc în echilibru cu fazele solide C_3S + C_4AF + liq (acest caz nu este întîlnit la clincherele de compoziție uzuală).

La topiturile din cazul III ($C_3S + C_3A + C_4AF$ + liq) este posibil:

Cazul IIIa. Traseul de topire se deplasează pe suprafața limită dintre C_3S—C_3A; intră în fuziune C_4AF; topitura stă în echilibru cu fazele solide $C_3S + C_3A$ + liq.;

Cazul IIIb. Traseul de topire se situează pe suprafața limită dintre C_3S—C_4AF; intră în topire C_3A; topitura stă în echilibru cu fazele solide $C_3S + C_4AF$ + liq.

Ridicînd mai departe temperatura se atinge un anumit punct cînd intră complet în topire încă una din cele două faze solide aflate în echilibru cu topiturile. În acest moment, traseul de topire părăsește suprafața limită pe care se găsește și parcurge compartimentul de cristalizare primară C_3S. Topitura stă în echilibru numai cu o singură fază solidă și anume C_3S. În topitura finală, alitul (C_3S) este insolubil; prin cristalizarea sa, topitura sărăcește în SiO_2 și CaO. Pentru a păstra echilibrul în condiții izotermice este necesar ca titrul topiturii să se restabilească prin solubilizarea resturilor de oxizi de SiO_2 și CaO. Pentru a păstra echilibrul în condiții izotermice este necesar ca titrul topiturii să se restabilească prin solubilizarea resturilor de oxizi de SiO_2, CaO ce nu au reacționat, din materiile prime sau din compușii intermediari din reacțiile în fază solidă, care sînt solubili în topitură; din topitura restabilită, separă mai departe C_3S care este insolubil. Rolul topiturilor la formarea alitului este, în felul acesta, pus în evidență.

Scanned with OKEN Scanner

La răcirea clincherului, fenomenele decurg în sens invers celor expuse aici; topitura separă fazele solide şi anume la început C_3S, apoi separă în ordinea inversă celelalte faze, solidificarea urmînd acelaşi traseu după cazurile arătate.

La clincherele peste limita de saturare cu CaO, traseul de topire porneşte din peritecticul γ_1 şi poate prezenta unul din următoarele cazuri:

C a z u l IVa. Traseul de topire urmează curba limită de resorbţie $\gamma_1 G_1$; sînt în echilibru $C_3S + C_3A + CaO + liq$.

C a z u l IVb. Traseul de topire urmează curba limită de resorbţie $\gamma_1 E_1'$; sînt în echilibru $C_3S + C_4AF + CaO + liq$.

Aceste cazuri se întîlnesc la clincherele care au conţinut de CaO liber.

Schematic, diferitele cazuri de mecanism al procesului de sinterizare se prezintă după cum urmează:

Cazul I $M_{Al} = \%\ Al_2O_3/\%Fe_2O_3 > 1{,}38 \mid C_3S + C_2S + C_3A + liq \mid$

$$\nearrow \text{Ia} \mid C_3S + C_2S + liq \mid \searrow$$
$$\mid C_3S + liq \mid$$
$$\searrow \text{Ib} \mid C_3S + C_3A + liq \mid \nearrow$$

Cazul II $M_{Al} = \%\ Al_2O_3/\%\ Fe_2O_3 < 1{,}38 \mid C_3S + C_2S + C_4AF + liq \mid$

$$\nearrow \text{IIa} \mid C_3S + C_2S + liq \mid \searrow$$
$$\mid C_3S + liq \mid$$
$$\searrow \text{IIb} \mid C_3S + C_4AF + liq \mid \nearrow$$

Cazul III $\mid C_3S + C_3A + C_4AF + liq \mid \nearrow \text{IIIa} \mid C_3S + C_3A + liq \mid \searrow$
$$\mid C_3S + liq \mid$$
$$\searrow \text{IIIb} \mid C_3S + C_4AF + liq \mid \nearrow$$

Cazul IV $\text{IVa} \mid C_3S + C_3A + CaO + liq \mid \searrow$
$$\mid C_3S + CaO + liq \mid$$
$$\text{IVb} \mid C_3S + C_4AF + CaO + liq \mid \nearrow$$

Cunoscînd analiza oxidică a unui ciment se poate stabili cazul traseului de topire sau solidificare (Ia, Ib, IIa, IIIa, IIIb, IVa, IVb) căruia îi corespunde. Pentru aceasta se aplică fie o metodă grafică, fie o metodă de calcul algebric, ambele după D a h l.

Plecînd de la compoziţia oxidică a clincherului, se aplică formulele lui B o g u e şi se calculează constituenţii mineralogici C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF care stau în echilibru la ardere.

Metoda grafică se bazează pe consideraţia că, traseul de solidificare este definit prin dreapta care uneşte punctul C_3S cu punctul P, reprezentînd compoziţia oxidică a clincherului; această dreaptă intersectează, după caz, o anumită suprafaţă limită a compartimentului C_3S care separă compartimentele $C_3S - C_4AF$. Dreptele care pleacă din C_3S prin punctul P dau p r o i e c ţ i a c o n i c ă a punctului P faţă de punctul C_3S. Făcînd proiecţia conică şi a suprafeţelor limită arătate cît şi a punctului P, se poate deduce raportul dintre punctul P_p şi aceste suprafeţe şi, implicit, cazul căruia îi corespunde traseul de solidificare şi topire.

Rezolvarea grafică a problemei este arătată în fig. 5.144. [226] Proiecţiile eutecticelor cuaternare γ_1 şi ε_2 sînt figurate în punctele γ_{1p} şi ε_{2p}. Ca exemplu,

Scanned with OKEN Scanner

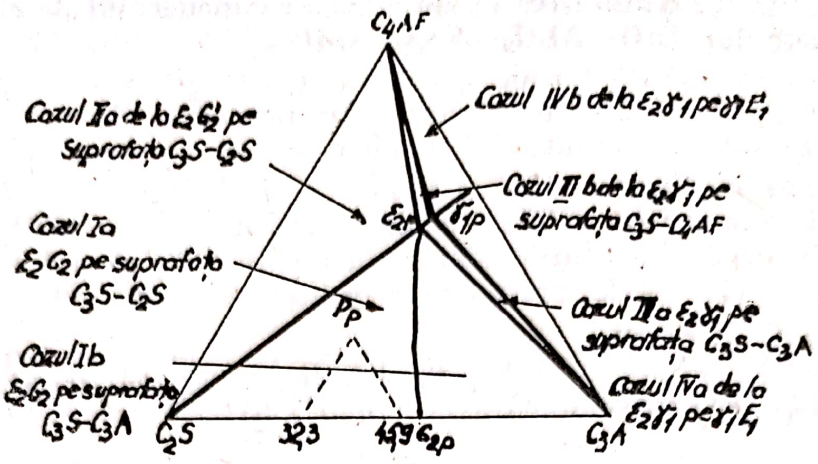


Fig. 5.144. Proiecția conică a suprafețelor eutectice pe planul $C_2S-C_3A-C_4AF$, conținînd graficul mecanismului de topire și solidificare la clincherul de ciment portland. Dahl [226].

triunghiul $C_3S - \varepsilon_{2p} - G_{2p}$ grupează clincherele care clincherizează după cazul Ia, iar triunghiul $C_3A - \varepsilon_{2p} - G_{2p}$ pe cele care clincherizează după cazul Ib.

Aplicație: un ciment P are compoziția $C_2S = 58{,}2\%$, $C_2S = 19{,}2\%$, $C_3A = 13{,}5\%$, $C_4AF = 9{,}1\%$; lăsînd la o parte $C_3S = 58{,}2\%$ și aducînd restul componenților la 100%, se deduce P_p: $C_2S = 45{,}9\%$, $C_3A = 32{,}3\%$, $C_4AF = 21{,}8\%$. Cu aceste coordonate se așează P_p în diagramă (fig. 5.144) din poziția punctului P_p în diagramă se deduce că acest clincher clincherizează după cazul Ia.

Rezolvarea algebrică se face pe baza măsurătorilor făcute pe un model spațial al diagramei cuaternare. Rezultatul este redat în schema care urmează (formulele lui Dahl):

$C_3A : C_4AF > 0{,}64$	
$C_2S : C_4AF > 0{,}32$	
$C_3A : C_4AF > 3{,}33$	
$C_2S : C_4AF > 2{,}40$	Cazul
$C_2S : C_3A > 0{,}72$	Ia
$C_2S : C_3A < 0{,}72$	Ib
$C_2S : C_4AF < 2{,}40$	Ib
$C_3A : C_4AF < 3{,}33$	
$C_2S > 0{,}77\ C_3A - 0{,}17\ C_4AF$	Ia
$C_2S < 0{,}77\ C_3A - 0{,}17\ C_4AF$	Ib
$0{,}28 < C_2S : C_4AF < 0{,}32$	IIIa
$C_2S : C_4AF < 0{,}28$	IVa
$C_3A : C_4AF < 0{,}64$	
$C_2S : C_3A > 0{,}50$	IIa
$0{,}43 < C_2S : C_3A < 0{,}50$	IIIb
$C_2S : C_3A < 0{,}43$	IVb

Scanned with OKEN Scanner

5.9.10.4.3. Relații cantitative la sinterizarea clincherului de ciment portland în cadrul sistemului $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$.

Diagrama de echilibru termic a sistemului $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ indică datele necesare pentru a deduce cantitativ proporția de fază lichidă și proporțiile de faze solide prezente în clincher la fiecare temperatură.

Determinarea cantităților de faze solide la solidificarea de echilibru complet-Bogue. Notînd compoziția oxidică a unui clincher cu % SiO_2, % Al_2O_3, % Fe_2O_3, % CaO, dacă cimenturile sînt cuprinse în subsistemul P_{II}, $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, fazele solide prezente la solidificarea de echilibru complet se deduc după cum urmează:

C_4AF: conține toată cantitatea de Fe_2O_3 la care se adaugă părți echivalente de Al_2O_3 și CaO corespunzînd la 1 mol Fe_2O_3 : 1 mol Al_2O_3 : 4 mol CaO; rezultă:

$$C_4AF = \%\ Fe_2O_3 + \frac{102}{159} \cdot \%\ Fe_2O_3 + \frac{4{,}56}{159} \cdot \%\ Fe_2O_3 = 3{,}04 \cdot \%\ Fe_2O_3.$$

C_3A: din Al_2O_3 total se scade cantitatea de Al_2O_3 legată în C_4AF în raportul 1 mol Fe_2O_3 : 1 mol Al_2O_3; la cantitatea de Al_2O_3 rămasă se adaugă o cantitate echivalentă de CaO, corespunzînd la 1 mol Al_2O_3 : 3 mol CaO; rezultă:

$$C_3A = \left(\%\ Al_2O_3 - \frac{102}{159} \cdot \%\ Fe_2O_3\right) + \frac{3 \cdot 56}{102}\left(\%\ Al_2O_3 - \frac{102}{159} \cdot \%\ Fe_2O_3\right)$$

$$C_3A = 2{,}65 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}69 \cdot \%\ Fe_2O_3$$

C_3S și C_2S: din CaO total se scade cantitatea de CaO legată ca C_4AF și C_3A și anume:

$$\frac{4 \cdot 56}{159} \cdot \%\ Fe_2O_3 + \frac{3 \cdot 56}{102}\left(\%\ Al_2O_3 - \frac{102}{159} \cdot \%\ Fe_2O_3\right) =$$

$$= 1{,}65 \cdot \%\ Al_2O_3 + 0{,}35 \cdot \%\ Fe_2O_3$$

Se deduce:

CaO rămas = % CaO − (1,65 · % Al_2O_3 + 0,35 · % Fe_2O_3), care cu % SiO_2 formează C_3S și C_2S, după relațiile:

$$\%\ SiO_2 = \frac{60}{228} \cdot C_3S + \frac{60}{172} \cdot C_2S$$

$$\%\ CaO - 1{,}65 \cdot \%\ Al_2O_3 - 0{,}35 \cdot \%\ Fe_2O_3 = \frac{3 \cdot 56}{228} \cdot C_3S + \frac{2 \cdot 56}{172} \cdot C_2S;$$

rezolvînd acest sistem de două ecuații se obțin valorile necunoscutelor:

$$C_3S = 4{,}07 \cdot \%\ CaO - 7{,}60 \cdot \%\ SiO_2 - 6{,}72 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}43 \cdot \%\ Fe_2O_3;$$

$$C_2S = 2{,}87 \cdot \%\ SiO_2 - 0{,}75 \cdot C_3S$$

Scanned with OKEN Scanner

Formulele de calcul ale constituienților mineralogici, cunoscute sub denumirea de formulele lui Bogue, sînt:

$$C_3S = 4{,}07 \cdot \%\ CaO - 7{,}6 \cdot \%\ SiO_2 - 6{,}72 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}43 \cdot \%\ Fe_2O_3 \quad (1)$$

$$C_2S = 2{,}87 \cdot \%\ SiO_2 - 0{,}75 \cdot C_3S \quad (2)$$

$$C_3A = 2{,}65 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}69 \cdot \%\ Fe_2O_3 \quad (3)$$

$$C_4AF = 3{,}04 \cdot \%\ Fe_2O_3 \quad (4)$$

Determinarea cantității de fază lichidă și de fază solidă la 1338°C.—Dahl. Eutecticul ε_2 care formează topitura la 1338°C are compoziția oxidică: SiO_2 = = 6%, Al_2O_3 = 22,7%, Fe_2O_3 = 16,5%, CaO = 54,8%. Plecînd de la această compoziție a topiturii se deduce proporția constituienților mineralogici care intră în topitură eutectică la 1338°C, aplicînd formulele lui Bogue (1)—(4).

$$C_3S = 1{,}4\%;\ C_2S = 16{,}2\%;\ C_3A = 32{,}2\%;\ C_4AF = 50{,}2\%$$

După cazul corespunzător traseului de topire, cantitatea de fază lichidă prezentă la 1338°C se deduce astfel:

În cazul I, cînd $M_{Al} = \%\ Al_2O_3/\%\ Fe_2O_3 < 1{,}38$, s-a arătat că la 1338°C intră complet în topire C_4AF. Cantitatea de C_4AF în ciment fiind $C_4AF = 3{,}04 \cdot \%\ Fe_2O_3$ și ținînd seama că 100 părți topitură conțin 50,2% C_4AF, rezultă că cele $(3{,}04 \cdot \%\ Fe_2O_3)$ părți C_4AF din clincher, corespund următoarei cantități de topitură:

$$Liq_{1338°C} = \frac{100}{50{,}2} \cdot 3{,}04 \cdot \%\ Fe_2O_3 = 6{,}1 \cdot \%\ Fe_2O_3 \frac{100}{50{,}2} \cdot \%\ C_4AF = 1{,}99 \cdot \%\ C_4AF \quad (5)$$

În cazul II, cînd $\%\ Al_2O_3/\%\ Fe_2O_3 < 1{,}38$ s-a arătat că la 1338°C intră complet în topire C_3A. Cantitatea de C_3A în clincher fiind $C_3A = 2{,}65 \cdot$ $\cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}69 \cdot \%\ Fe_2O_3$, și ținînd seama că 100 părți topitură conțin 32,2% C_3A, rezultă că cele $(2{,}65 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}69 \cdot \%\ Fe_2O_3)$ părți C_3A din clincher, corespund următoarei cantități de topitură:

$$Liq_{1338°C} = \frac{100}{32{,}2}(2{,}65 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1{,}69 \cdot \%\ Fe_2O_3) = 8{,}2 \cdot \%\ Al_2O_3 - 5{,}24 \cdot \%\ Fe_2O_3 =$$

$$= \frac{100}{32{,}2} \cdot C_3A = 3{,}1 \cdot \%\ C_3A \quad (6)$$

Formulele (5) și (6) exprimă cantitatea de fază lichidă în funcție de componenții mineralogici ai clincherului la echilibru complet, dați de formulele lui Bogue (1)—(4).

Plecînd de la compoziția oxidică a clincherului, se calculează mai întîi componenții mineralogici la echilibru complet cu formulele (1)—(4), iar valorile găsite se notează $C_3S = A$, $C_2S = B$, $C_3A = C$, $C_4AF = D$. Mai departe, cu ajutorul formulelor (5)—(6) se stabilește cantitatea și compoziția fazei lichide, iar prin diferență se dă cantitatea și compoziția globală a fazelor solide. De aici, prin calcul stoechiometric, se deduce cantitatea fiecărei faze solide prezente. În tabelul 5.10 se arată rezultatul obținut.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.10

Calculul fazelor solide şi al fazei lichide la 1338°C

Cazul I intră în topire C_4AF	$C_3S = A - 0{,}03\ D$ $C_2S = B - 0{,}32\ D$ $C_3A = C - 0{,}64\ D$ $Liq = 1{,}99\ D$
Cazul II intră în topire C_3A	$C_3S = A - 0{,}04\ C$ $C_2S = B - 0{,}50\ C$ $C_4AF = D - 1{,}56\ C$ $Liq = 3{,}10\ C$
Cazul III şi IV intră în topire C_2S	$C_3S = A - 0{,}08\ B$ $C_3A = C - 1{,}99\ B$ $C_4AF = D - 3{,}11\ B$ $Liq = 6{,}18\ B$

Determinarea cantităţii de fază lichidă şi fază solidă la 1400°C şi la 1450°C. Pentru acest calcul, a fost necesar să se studieze izotermele suprafeţelor limită care separă compartimentele C_3S—C_2S, C_3S—C_4AF, C_3S—C_3A. Construindu-se în spaţiu un model al diagramei cuaternare şi trasîndu-se izotermele pe suprafeţele limită, se poate urmări traseul de topire şi se poate stabili exact poziţia topiturilor la 1400°C respectiv, 1450°C. Cunoscînd poziţia în diagramă a topiturilor pe traseele de topire la o anumită temperatură, se poate calcula cantitatea de fază lichidă, compoziţia fazei lichide, cantitatea globală de fază lichidă, compoziţia acesteia, din care se deduce cantitatea de constituienţi solizi. Un exemplu numeric este dificil de expus. Tabelele lui Dahl dau rezultatele calculelor pentru două variante: cazul cînd clincherul se răceşte brusc de la temperaturile de 1400°C, respectiv 1450°C şi topitura rămîne ca sticlă, şi cazul cînd prin răcire moderată topitura cristalizează independent (tabelul 5.11)

Tabelul 5.11

Calculul fazelor lichide şi fazelor solide

Cazul	Echilibru la 1400°C	Topitura cristalizează independent
Ia	$0{,}64 < C:D < 0{,}86$ $C_3S = A + 0{,}66\ C - 0{,}57\ D$ $C_2S = B + 0{,}21D - 0{,}77\ C$ $Liq = 1{,}11\ C + 1{,}36\ D$	
Ia	$0{,}86 < C:D < 3{,}33$ $C_3S = A + 0{,}66\ C - 0{,}57\ D$ $C_2S = B + 0{,}21\ D - 0{,}77\ C$ $Liq = 1{,}11\ C + 1{,}36\ D$	$C_3S = A + 0{,}66\ C - 0{,}57\ D$ $C_2S = B + 0{,}43\ D - 0{,}50\ C$ $C_3A = 0{,}41\ C + 0{,}51\ D$ $C_{12}A_7 = 0{,}43\ C - 0{,}37\ D$ $C_4AF = D$
Ia	$3{,}33 < C:D < 4{,}71$ $C_3S = A + 0{,}67C - 0{,}62D$ $C_2S = B + 0{,}22D - 0{,}77C$ $Liq = 1{,}10C + 1{,}40D$	$C_3S = A + 0{,}67C - 0{,}62D$ $C_2S = B + 0{,}47D - 0{,}51C$ $C_3A = 0{,}40C + 0{,}55D$ $C_{12}A_7 = 0{,}44C - 0{,}40D$ $C_4AF = D$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.11 (continuare)

Cazul	Echilibru la 1400°C	Topitura cristalizează independent
II	$0{,}26 < C : D < 0{,}64$ $C_3S = A + 0{,}62C - 0{,}54D$ $C_2S = B + 0{,}20\,D - 0{,}76\,C$ $Liq = 1{,}14C + 1{,}34D$	
II	$0 < C : D < 0{,}26$ $C_3S = A + 0{,}15\,C - 0{,}42\,D$ $C_2S = B + 0{,}05\,D - 0{,}19\,C$ $Liq = 1{,}04C + 1{,}37D$	$CaO = 0{,}016D - 0{,}06C$ $C_2S = 0{,}25C - 0{,}065D$ $C_2S = 0{,}049D - 0{,}19C$ $C_3A = C$ $C_4AF = D$
Cazul	**Echilibru la 1450°C**	**Topitura cristalizează independent**
Ia	$0{,}64 < C : D < 1{,}03$ $C_3S = A + 0{,}60\,C - 0{,}61\,D$ $C_2S = B - 0{,}72\,C + 0{,}16\,D$ $Liq = 1{,}12\,C + 1{,}45\,D$	
Ia	$1{,}03 < C : D < 3{,}33$ $C_3S = A + 0{,}60\,C + 0{,}61\,D$ $C_2S = B - 0{,}72\,C + 0{,}16\,D$ $Liq = 1{,}12\,C + 1{,}45\,D$	$C_3S = A + 0{,}60\,C - 0{,}61\,D$ $C_2S = B - 0{,}45\,C + 0{,}46\,D$ $C_3A = 0{,}47\,C + 0{,}54\,D$ $C_{12}A_7 = 0{,}38\,C - 0{,}39\,D$ $C_4AF = D$
Ia	$3{,}33 < C : D < 12{,}50$ $C_3S = A + 0{,}64\,C - 0{,}73\,D$ $C_2S = B - 0{,}75\,C + 0{,}24\,D$ $Liq = 1{,}11\,C + 1{,}49\,D$	$C_3S = A + 0{,}64\,C - 0{,}73\,D$ $C_2S = B - 0{,}48\,C + 0{,}55\,D$ $C_3A = 0{,}43\,C + 0{,}65\,D$ $C_{12}A_7 = 0{,}41C - 0{,}47D$ $C_4AF = D$
II	$0{,}16 < C : D < 0{,}64$ $C_3S = A + 0{,}48\,C - 0{,}54\,D$ $C_2S = B - 0{,}64\,C + 0{,}11\,D$ $Liq = 1{,}16\,C + 1{,}43\,D$	
II	$0 < C : D < 0{,}16$ $C_3S = A + 0{,}48\,C - 0{,}54\,D$ $C_2S = B + 0{,}64\,C + 0{,}11\,D$ $Liq = 1{,}16\,C + 1{,}43\,D$	$CaO = -0{,}21\,C + 0{,}03\,D$ $C_3S = A + 0{,}85\,C - 0{,}14\,D$ $C_2S = B - 0{,}64\,C + 0{,}11\,D$ $C_3A = C$ $C_4AF = D$

Cînd cimentul conţine cantităţi sub 5% MgO şi alcalii (M_2O), acestea intră în topiturile eutectice aşa cum s-a arătat în cadrul diferitelor sisteme. În aceste cazuri, % MgO + % M_2O vor fi însumate în formulele de mai înainte la faza lichidă.

Scanned with OKEN Scanner

Calculul fazei lichide este deosebit de important pentru tehnică, întrucît determină gradul de clincherizare la o anumită temperatură, care este raportul dintre cantităţile fază lichidă : faze solide. Formulele pentru calculul fazei lichide date mai sus sînt formule exacte; rezolvarea lor arată aspectul complex al problemei. Nu au putut fi tratate toate cazurile posibile; ele pot fi urmărite în tabelele lui Dahl şi din grafice ce pot fi găsite în bibliografia de specialitate.

5.9.10.5. *CINETICA LA SINTERIZAREA CIMENTULUI ALUMINOS CONFORM ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE*

5.9.10.5.1. Echilibrele termice fazale la sinterizarea clincherului de ciment aluminos. Reacţiile în fază solidă la temperaturi joase au fost tratate anterior. Mai importante sînt reacţiile în prezenţa fazei lichide, întrucît ele determină constituenţii de echilibru termic.

Temperatura la care apare faza lichidă la clincherele aluminoase de tipul I (subsistemul $CA-C_{12}A_7-C_2S-C_4AF$) este temperatura eutecticului cuaternar al acestui sistem.

Sistemul $C_{12}A_7-CA-C_4AF-C_2S$ este pseudosistem cuaternar cu un compus ternar incongruent în anumite concentraţii ternare, gehlenitul C_2AS, cu două puncte invariante cuaternare, un eutectic ε_4 de compoziţie 50,75% CaO,

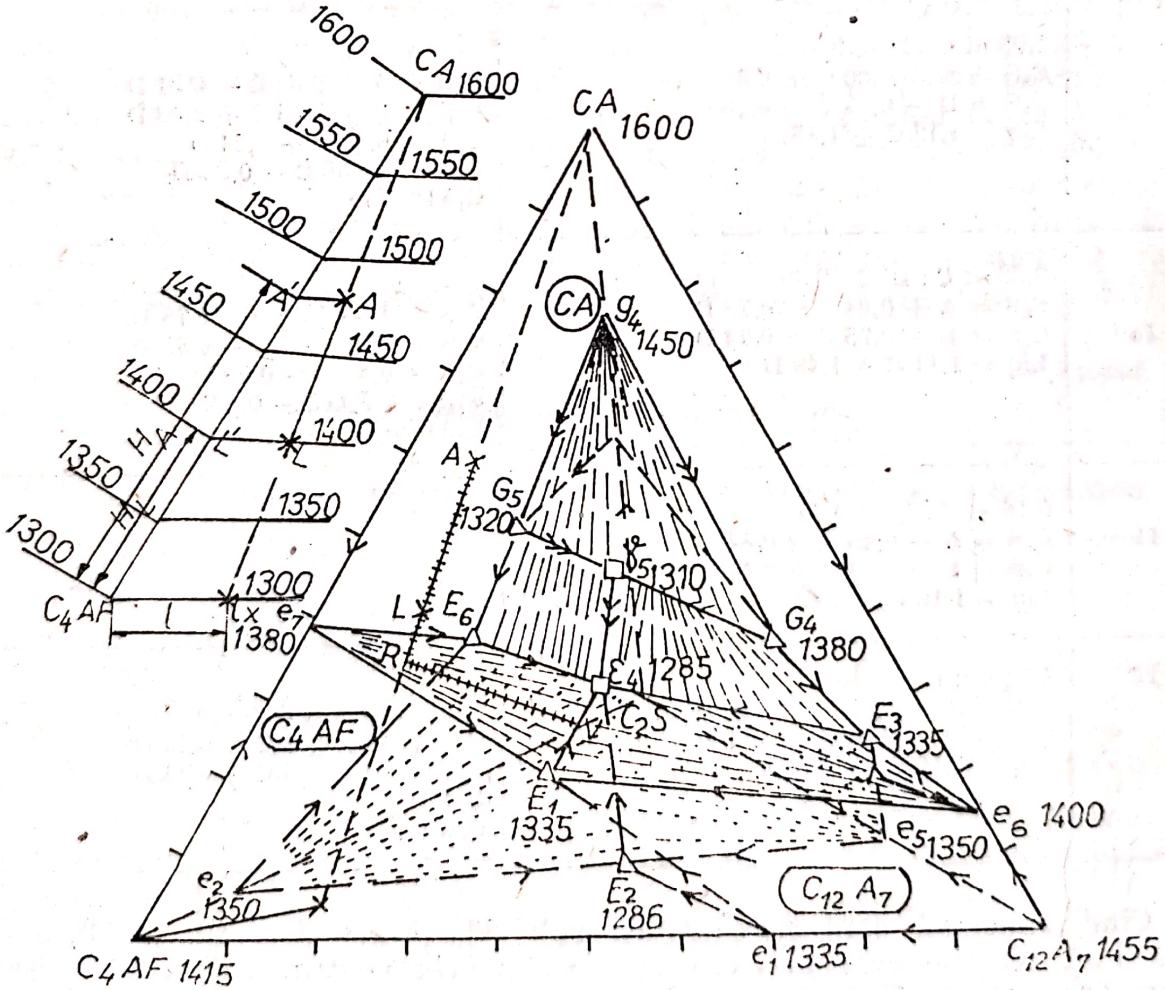


Fig. 5.145. Topirea şi solidificarea clincherului de ciment aluminos. În cadrul sistemului $C_{12}A_7-CA-C_4AF-C_2S$.

Scanned with OKEN Scanner

33,41% Al_2O_3, 9,12% Fe_2O_3, 6,47% SiO_2 și o temperatură 1285°C, și un peritectic cuaternar γ_4, de compoziție 47,01% CaO, 37,7% Al_2O_3, 6,17% Fe_2O_3, 8,3% SiO_2 și temperatură 1310°C și șapte suprafețe limită cuaternare (fig. 5.145) [253, 254].

5.9.10.5.2. **Mecanismul solidificării maselor în pseudosistemul $C_{12}A_7$—CA—C_4AF—C_2S.** Funcție de compoziția lor, amestecurile din pseudosistemul studiat pot prezenta următoarele mecanisme de solidificare:

a) În zona e_1, E_2, γ_4, E_6, C_2S cristalizează primar C_2S, secundar C_4AF, terțiar CA și cuaternar $C_{12}A_7$;

b) În zona C_2S, E_2, e_2, G_4, γ_4 cristalizează primar C_2S, secundar $C_{12}A_7$, terțiar $C_4AF + CA$;

c) În zona E_6, γ_4, γ_4, G_5, C_2S cristalizează primar C_2S, secundar CA, terțiar $C_{12}A_7 + C_4AF$;

d) În zona E_3, g_4, G_5, γ_4, C_2S cristalizează primar C_2S, secundar C_2AS, la t_{γ_4} are loc resorbția C_2AS, de la t_{γ_4} la t_{ε_4}, cristalizează $C_{12}A_7 + C_4AF$;

e) În zona ε_4, σ_4, E_3, G_4, C_2S cristalizează primar C_2S, secundar CA, terțiar $C_{12}A_7$, cuaternar C_4AF;

f) În zona g_4, e_5, G_5, cristalizează primar C_2AS, secundar CA sau C_2S, la t_{γ_4} are loc resorbția C_2AS, de la t_{γ_4} la t_{ε_4} cristalizează C_2S sau CA, iar la t_{ε_4} $C_{12}A_7 + C_4AF$;

g) În zona CA, e_5, G_4, γ_4, G_5 cristalizează primar C_2S, secundar C_2AS, la t_{γ_4} are loc resorbția C_2AS, de la t_{ε_4} la t_{γ_4} cristalizează $C_2S + CA$, la t_{ε_4} cristalizează $C_4AF + C_{12}A_7$;

h) În zona CA, E_6, σ_4, E_5, e_7 cristalizează primar CA, secundar C_4AF, terțiar C_2S, cuaternar $C_{12}A_7$;

i) În zona CA, γ_4, E_3, G_4, ε_4 cristalizează primar CA, secundar C_2S, terțiar $C_{12}A_7$, cuaternar C_4AF;

j) În zona CA, G_4, ε_4, E_5, G_4 cristalizează primar CA, secundar $C_{12}A_7$, terțiar C_4AF, cuaternar C_2S;

k) În zona C_4AF, e_6, E_6, E_5, ε_4 cristalizează primar C_4AF, secundar CA, terțiar $C_{12}A_7$, cuaternar C_2S;

l) În zona C_4AF, E_6, e_1, ε_4 cristalizează primar C_4AF, secundar C_2S, terțiar CA sau $C_{12}A_7$, cuaternar $C_{12}A_7$ sau CA;

m) În zona C_4AF, E_5, ε_4, E_2 cristalizează primar C_4AF, secundar $C_{12}A_7$, terțiar C_2S sau CA, cuaternar C_2S sau CA;

n) În zona $C_{12}A_7$, E_2, E_5, E_3, ε_4 cristalizează primar $C_{12}A_7$, secundar CA sau C_2S sau C_4AF, terțiar la t_{ε_4} CA (sau C_2S, C_4AF) + C_2S (sau CA, C_4AF) + + C_4AF (sau CA, C_2S).

5.9.10.5.3. **Cinetica reacțiilor chimice la arderea maselor în pseudosistemul $C_{12}A_7$—CA—C_4AF—C_2S în prezența topiturii.** La temperaturi mai mari decît temperatura eutectică, reacțiile chimice sînt în „prezența fazei lichide". În acest caz, la temperaturi înalte (cele finale în procesul industrial), se stabilesc relații de echilibru termic.

5.9.10.5.4. **Mecanismul vitrifierii clincherelor de ciment aluminos.** În pseudosistemul cuaternar $C_{12}A_7$—CA—C_4AF—C_2S apariția fazei lichide se face la temperatura eutecticului cuaternar ε_4. Faza lichidă are compoziția eutectică la ε_4, intrînd în fuziune numai o parte din oxizii componenți. Prin ridicarea temperaturii, traseul de clincherizare-topire plecînd din ε_4 poate parcurge următoarele direcții funcție de compoziția inițială a amestecului.

Scanned with OKEN Scanner

Cazul I — intră în topitură C_4AF

$$CA + C_{12}A_7 + C_2S + liq. \nearrow \text{I a } CA + C_2S + liq. \searrow \text{I b } CA + C_{12}A_7 + liq. \rightarrow CA + liq.$$

Cazul II — intră în topitură C_2S

$$CA + C_{12}A_7 + C_4AF + liq. \nearrow \text{II a } CA + C_4AF + liq. \searrow \text{II b } CA + C_{12}A_7 + liq. \rightarrow CA + liq.$$

Cazul III — intră în topitură $C_{12}A_7$

$$CA + C_4AF + C_2S + liq. \nearrow \text{III a } CA + C_2S + liq. \searrow \text{III b } CA + C_4AF + liq. \rightarrow CA + liq.$$

Cazul IV — intră în topitură C_4AF

$$CA + C_{12}A_7 + C_2S + liq. \nearrow \text{IV a } CA + C_2S + liq. \searrow \text{IV b } CA + C_{12}A_7 + liq. \rightarrow CA + liq.$$

Cazul V și VI

$$CA + C_2AS + C_2S \rightarrow \text{nu are loc resorbția gehlenitului}$$
$$\rightarrow CA + C_2AS + liq$$

Se constată că la cimenturile aluminoase uzuale, la temperatura finală de ardere, stă în echilibru cu topitura numai CA. Aceasta înseamnă că în condițiile de echilibru termic numai CA este insolubil în topitură, pe cînd toți ceilalți componenți din materiile prime sau din compușii de reacție în stare solidă sînt solubili în topitura finală. Topitura finală are un rol cinetic foarte important, fiind locul unde toți componenții macerează și din care cristalizează componentul valoros CA.

Prin cristalizarea din topitură a CA, aceasta sărăcește în Al_2O_3 și CaO și pentru ca echilibrul termic să se mențină este nevoie ca noi cantități din Al_2O_3 și CaO din amestecul brut să intre în topitură, din care naște CA ca fază cristalină.

Identificarea cazului cinetic de care ascultă un amestec, corespunzînd unui anumit ciment aluminos, se poate face grafic după cum urmează. În diagrama (fig. 5.146) s-a făcut proiecția conică față de vîrful CA a suprafețelor limită care delimitează compartimentul de cristalizare primară CA.

Se pleacă de la compoziția oxidică a cimentului aluminos și dezvoltînd relațiile Solacolu [130] se calculează componenții mineralogici notați M%, N%, P% și R%. Se elimină valoarea M% și restul N% + P% + R% = x% se recalculează la 100%. Se obțin valorile, $N_p = N\% \frac{100}{x}$; $P_p = P\% \frac{100}{x}$ și $R_p = R\% \frac{100}{x}$, ale proiecției conice a punctului corespunzător amestecului inițial. Se așază în diagrama proiecției conice (fig. 5.146) proiecția conică A_p a cimentului aluminos dat. Proiecția conică A_p întîlnește o anumită suprafață limită, suprafață care dirijează cinetica chimică a clincherizării după un anumit caz cinetic Ia, Ib, IIa, IIB ... etc.

Scanned with OKEN Scanner

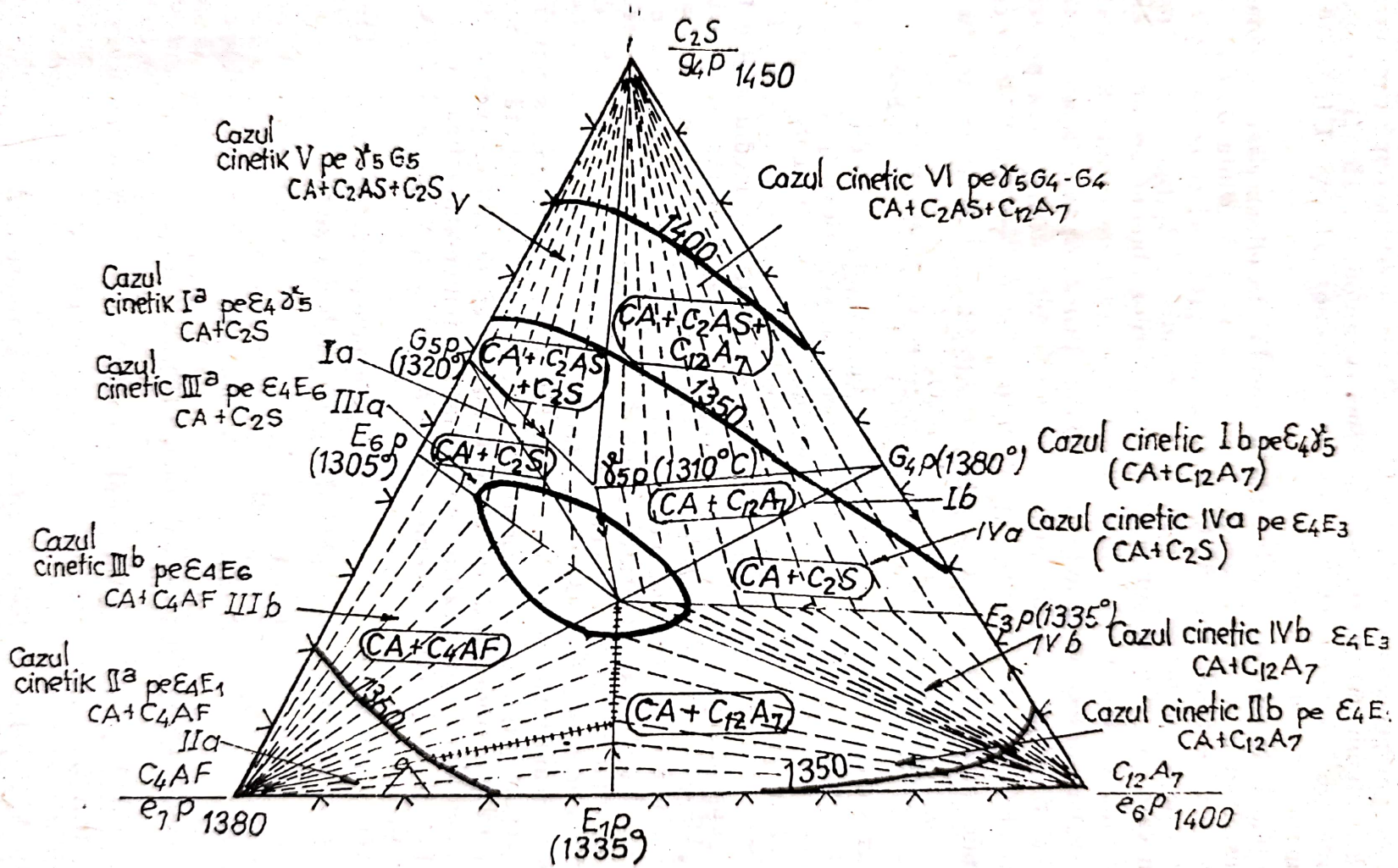


Fig. 5.146. Proiecția conică a suprafețelor eutectice pe planul $C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$.

Deducerea mecanismelor de clincherizare a cimenturilor aluminoase de tipul I de parageneză ne-a condus la clasificare acestora după cum urmează: cimenturi aluminoase normale, conform cazurilor Ia, Ib, IIb, IIIa, IVa, IVb, cimenturi feroaluminoase, conform cazurilor IIa și IIIb; cimenturi silicoaluminoase, conform cazurilor V și VI.

5.9.10.5.5. **Relații cantitative ale procesului de clincherizare a cimentului aluminos.** Pentru a aborda această problemă ne vom ajuta de diagrama de echilibre termice fazale (fig. 5.145) și diagrama proiecției conice a suprafețelor limită a compartimentului de cristalizare primară a CA (fig. 5.146), compartiment în care sînt situate compozițiile cimenturilor aluminoase industriale.

Începînd cu temperaturi inferioare temperaturii de fuziune a eutecticului cuaternar ε_4, au loc reacțiile în fază solidă. Prima topitură apare la 1285°C, corespunzînd temperaturii de fuziune a eutecticului ε_4. Compoziția primei topituri este: 6,97% SiO_2, 33,9% Al_2O_3, 9,10% Fe_2O_3 și 50,75% CaO, ceea ce corespunde la 15% CA, 35% $C_{12}A_7$, 30% C_4AF și 20% C_2S. Prima topitură este bogată în Fe_2O_3 și CaO, avînd $M_{Al} = \frac{\%\, Al_2O_3}{\%\, SiO_2} = 4{,}8$ și $M_{Fe} = \frac{\%\, Al_2O_3}{\%\, Fe_2O_3} = 3{,}7$.

Cu creșterea temperaturii, compoziția fazei topite se modifică de-a lungul uneia din cele patru curbe limită care converg în eutecticul ε_4. În cazul exemplului ales, pentru cimentul de compoziție A, traseul parcurge curba limită E_4E_1, pînă în punctul V, topitura stă în echilibru CA + $C_{12}A$ + C_4AF + liq. Prin ridicarea temperaturii, compoziția fazei topite se modifică de-a lungul liniei de pantă a suprafeței limită pe dreapta $V\ R\ e_7$; topitura stă în echilibru CA + C_4AF + liq., punctul R se suprapune pe proiecția conică a punctului A. În continuare, topitura se modifică pe traseul $R\ A$ (CA), cînd stă în echilibru CA + liq. La temperatura finală de ardere, care industrial este T°_L = = 1400°C, topitura finală are compoziția L și se găsește la intersecția dreptei (CA)A cu suprafața izotermă $T^\circ_L = 1400$°C.

Relațiile cantitative a fazelor în echilibru la temperatura de ardere T°_L este dată de regula pîrghiei. După metoda proiecției conice, inițiată de Solacolu, se face proiecția conică față de vîrful CA a punctelor A (compoziția cimentului) și a punctului L (compoziția topiturii la T°_L, temperatura finală de ardere); ambele puncte au proiecțiile conice în același punct l_x în planul bazal $C_{12}A_7$—C_4AF—C_2S.

La temperatura finală de ardere T°_L, clincherul A stă în echilibru cu o topitură L și un solid CA. Aplicînd regula pîrghiei rezultă:

$$\text{Faza topită } L_{(T^\circ_L)} = \frac{[CA]A}{[CA]L} 100$$

Din asemănarea triunghiurilor (fig. 5.145), rezultă:

$$\frac{[CA]A}{[CA]L} = \frac{AA'}{LL'};\quad \frac{AA'}{1} = \frac{100 - \text{conținut CA în clincherul A}}{100}$$

$$\frac{LL'}{1} = \frac{100 - \text{conținut CA în topitura } L}{100}$$

Scanned with OKEN Scanner

făcînd substituirile rezultă:

$$\text{Faza topită } L_{(T^\circ_L)} = \frac{100 - \text{conținut CA în clincherul } A}{100 - \text{conținut CA în topitura } L} 100 \qquad (1)$$

$$\text{Faza solidă CA}_{(T^\circ_L)} = \left[1 - \frac{100 - \text{conținut CA în clincherul } A}{100 - \text{conținut CA în topitura } L}\right] 100 \qquad (2)$$

Pentru a soluționa relațiile (1) și (2) trebuie să deducem conținutul CA al clincherului A și conținutul CA al topiturei L; pentru aceasta se procedează după cum urmează:

Conținutul CA al clincherului A. Plecînd de la compoziția oxidică a masei A, Solacolu a dat stoechiometric formulele care dau conținutul mineralogic al masei A. Aceste formule sînt:

$$CA = 3{,}76 \times \% \, Al_2O_3 - 3{,}4 \times \% \, CaO + 3{,}24\% \, Fe_2O_3 + 7{,}4 \times \% \, SiO_2 = M\% \qquad (3)$$

$$C_{12}A_7 = 5{,}01 \times \% \, CaO - 2{,}74 \times \% \, Al_2O_3 - 5{,}4 \times \% \, Fe_2O_3 - 9{,}33 \times \% \, SiO_2 = N\% \qquad (4)$$

$$C_4AF = 3{,}04 \times \% \, Fe_2O_3 = P\% \qquad (5)$$

$$C_2S = 2{,}86 \times \% \, SiO_2 = R\% \qquad (6)$$

Conținutul CA al masei A este dat de relația (3).

Pentru a stabili proiecția conică A_p a clincherului A se lasă la o parte CA=M% și din restul componenților N%+P%+R% = X, se aduce la 100%, prin $N_p = N\frac{100}{x}$; $P_p = P\frac{100}{x}$; $R_p = R\frac{100}{x}$. Valorile N_p și P_p se așază în diagramă și se duc coordonatele paralele la laturile triunghiului. Coordonatele se întretaie în punctul A_p, care este proiecția conică a masei A. Se vede că A_p se suprapune cu proiecția conică a punctelor R_p și L_p.

Conținutul CA al topiturii L este nivelul h al punctului L față de planul bazal al tetraedrului (fig. 5.145). Se consideră că suprafețele limită ale compartimentului de cristalizare primară CA, practic se desfășoară la temperatura medie 1300°C. Rezultă că planul bazal $C_{12}A_7 - C_4AF - C_2S$ este practic un „plan izoterm mediu" de 1300°C, iar vîrful CA are punctul de fuziune 1600°C. Fără a comite o eroare, care pentru cazurile din tehnică să aducă perturbări supărătoare, s-a divizat distanța de la planul bazal (1300°C) la vîrful CA (1600°C) în plane izoterme din 50° în 50°. Punctul L se găsește la intersecția traseului (CA)—A cu planul izoterm al temperaturii finale de ardere; în exemplul ales am considerat că temperatura finală de ardere este 1400°C; punctul L se găsește la intersecția dreptei (CA)—A cu planul izoterm 1400°C. Nivelul h al punctului L se măsoară în mm ca distanța e_3 L'; această valoare a nivelului h se introduce în formulele (1) și (2).

Relațiile (1) și (2) sînt relațiile cantitative ale cineticii chimice a procesului de ardere a clincherului aluminos la orice temperatură în decursul clincherizării. Aceste relații cinetice se pot folosi atît pentru cazurile de echilibru complet prin răcire lentă, cît și pentru cazurile de echilibre întrerupte prin răcire bruscă — călire, sau răcire moderată prin cristalizare independentă a lichidului peritectic.

Scanned with OKEN Scanner

5.9.11. SISTEMUL $MgO-CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Din acest sistem este studiată numai o parte, și anume pseudosistemul $MgO-3CaO \cdot SiO_2-2CaO \cdot SiO_2-3CaO \cdot Al_2O_3-4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, porțiune care încadrează refractarele dolomitice stabilizate. Acest sistem de cinci componenți nu poate fi abordat fără să se recurgă la unele simplificări. Acest lucru este posibil în cazul de față, întrucît, la aceste refractare, raportul de combinare a calcei este ideal, care trebuie să prezinte maximum de C_3S, minimum de C_2S și absență de CaO liber, deoarece C_2S și CaO liber sînt factorii instabilității. Combinarea calcei în cadrul sistemului $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$, ca să răspundă acestei condiții, a fost studiată la cimenturile portland; s-a arătat că limita maximă de saturare a calcei este planul care trece prin C_3S — — peritecticul G_1-C_4AF. S-a arătat că, acest plan limită de saturare de calce se sprijină pe muchea $CaO-Al_2O_3$ în punctul W, care corespunde raportului molar $CaO : Al_2O_3 = 2 : 1$, așa-numitul „ipotetic C_2A"; planul limită de saturare de calce este definit prin relația:

$$CaO = 2{,}8.\%\ SiO_2 + 1{,}1.\%\ Al_2O_3 + 0{,}7.\%\ Fe_2O_3 \qquad (1)$$

Această relație trebuie satisfăcută și pentru refractarele dolomitice stabilizate, ceea ce limitează domeniul dolomitelor stabilizate la secțiunea prin sistemul de cinci componenți dată de tetraedrul $MgO-C_3S-W-C_4AF$. Echilibrele termice ale pseudosistemului $MgO-C_3S-W-C_4AF$, stabilite de Solacolu, sînt prezentate în diagrama din fig. 5.147 [227]. În acest pseudosistem planul

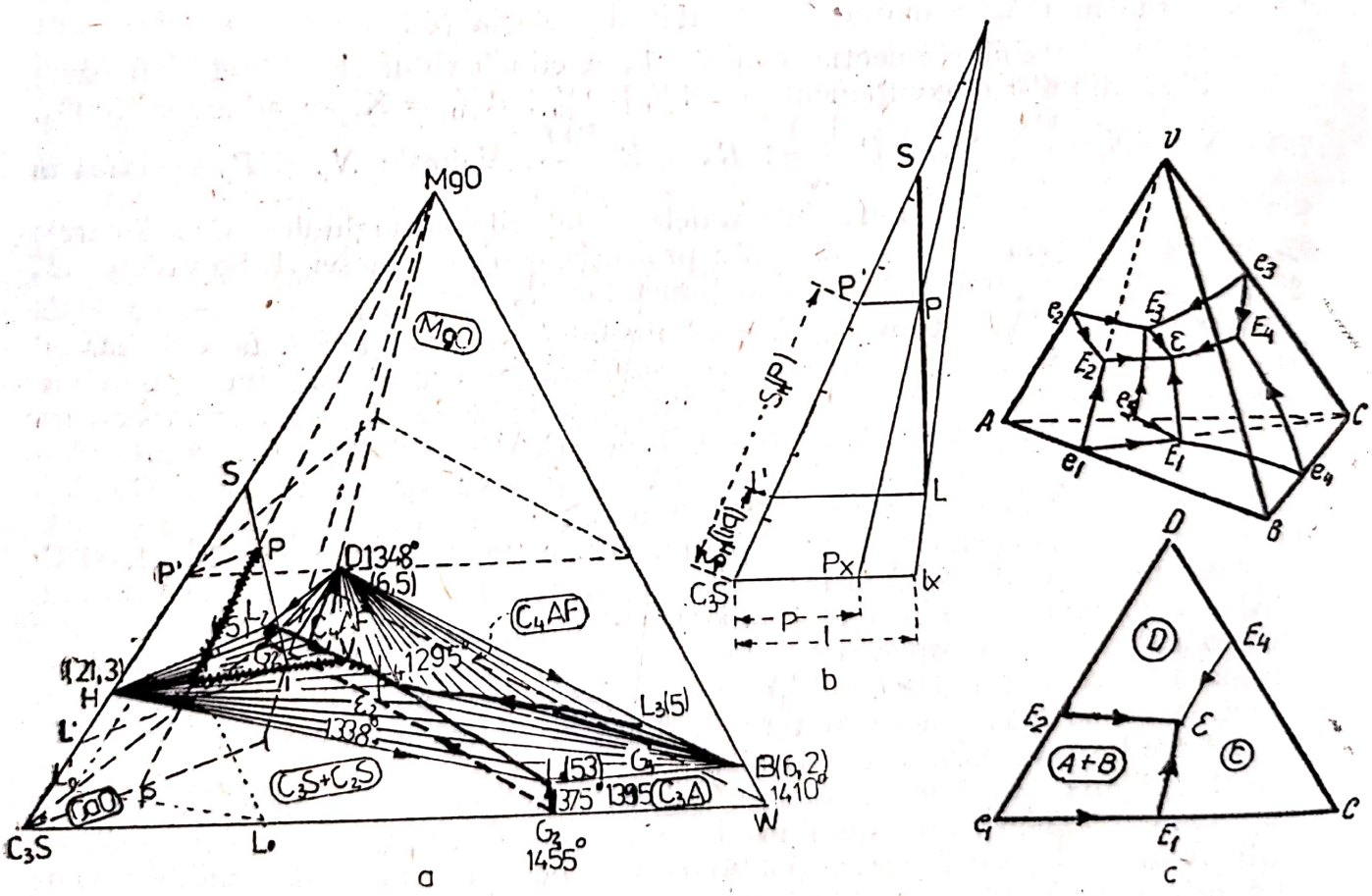


Fig. 5.147. Echilibrele termice la refractarele dolomitice în pseudosistemul $MgO-3CaO \cdot SiO_2-W-4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$. Solacolu [227].
c. Secțiune pseudoternară într-un sistem cuaternar.

Scanned with OKEN Scanner

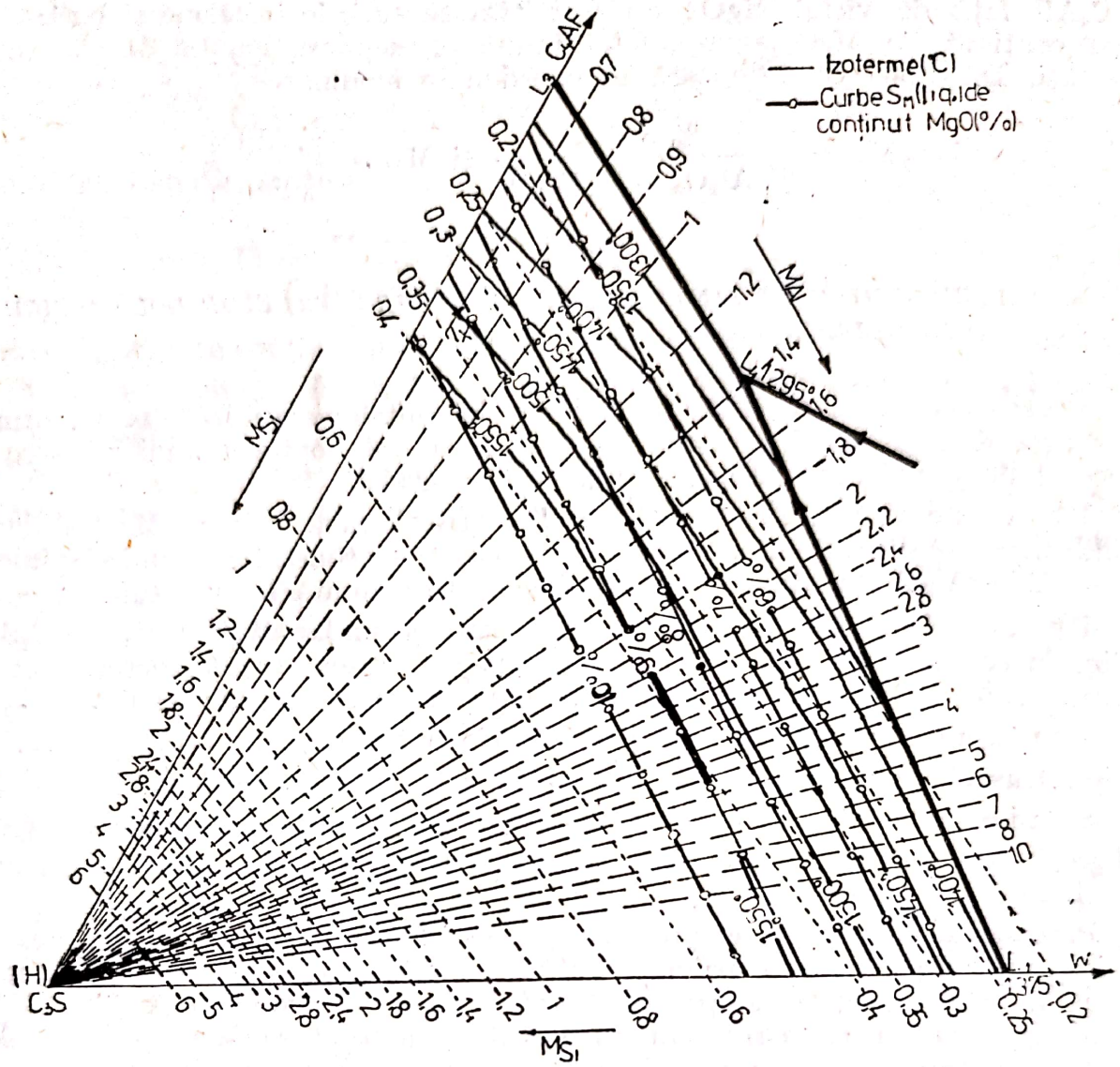


Fig. 5.148. Proiecția conică a suprafețelor limită ale sistemului $MgO-C_3S-W-C_4AF$ pe planul de bază C_3S-W-C_4AF. Izotermele și conținutul de MgO. Solacolu [227].

de bază C_3S-W-C_4AF cuprinde mase cuaternare; în interpretarea echilibrelor de fază* nu trebuie pierdut din vedere că planul de bază C_3S-W-C_4AF în porțiunea $L_cL_0'G_2G_2'\varepsilon_2$ reprezintă o suprafață limită cuaternară pe care sînt în echilibru $C_3S + C_2S +$ liq. Întrucît, aplicația se referă la un sistem de cinci componenți, se accentuează că, deși secțiunea respectivă este tetraedrică nu trebuie totuși omis că este vorba de un sistem de cinci componenți. În pseudosistem (fig. 5.147) se dezvoltă trei suprafețe limită de cinci componenți $HL_1L_4L_2$, $DL_2L_4L_3$ și $BL_1L_4L_3$, care delimitează compartimentele de crsitalizare primară, așa cum sînt indicate pe diagramă. Eutecticul de cinci componenți L_4 are punctul de topire 1295°C. Suprafața limită $HL_1L_2L_4$ este detaliată (fig. 5.148) [227], prin proiecția conică a acesteia pe planul C_3S-W-

* Pentru o justă interpretare a pseudosistemului, se exemplifică un caz mai simplu al unui sistem cuaternar A—B—C—D (fig. 5.147 c) la care nu interesează decît masele condiționate de un anumit raport molar A:B:D situate pe curba limită e_1E_1. În acest caz studiul sistemului cuatenar se reduce la secțiunea ternară D—e_1—C. Aici nu trebuie pierdut din vedere că pe latura e_1C sînt amestecuri ternare și că e_1E_1 este o curbă limită ternară; de asemenea curba $E_2\varepsilon$ este o curbă limită cuaternară, ceea ce face ca compartimentele de cristalizare de fază să fie cele indicate pe figură.

Scanned with OKEN Scanner

$-C_4AF$ față de vîrful MgO; au fost trasate curbele izoterme și curbele de egal conținut de MgO a suprafeței limită a pseudosistemului de cinci componenți. Diagrama este divizată în coordonate modulare

$$M_{Si} = \frac{\%\ SiO_2}{\%\ Al_2O_3 + \%\ Fe_2O_3} \text{ și } M_{Al} = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_3}$$

5.9.11.1. *REACȚIILE DE SINTERIZARE ALE REFRACTARELOR DOLOMITICE STABILIZATE*

Pentru deducerea reacțiilor la arderea dolomitelor stabilizate se va urmări în diagramă (fig. 5.147) traseul de solidificare și topire a unui amestec *P*. Procesul de solidificare decurge după cum urmează:

Perioada 1-a, de la T_x° la T_r°, cristalizează primar MgO + liq în echilibru cu topiturile de pe linia *Pr*; traseul se construiește unind punctul *P* cu vîrful MgO, dreapta intersectînd suprafața limită în punctul *r*;

Perioada a 2-a, $T_r^\circ - T_v^\circ$, cristalizează secundar MgO + C_3S + C_2S + + liq, în echilibru cu topiturile de pe linia *rv*; traseul *rv* este determinat de dreapta care unește punctul *r* cu *H* pînă la intersecția curbei limită L_2L_4.

Perioada a 3-a, $T_v^\circ - T_{L_4}^\circ$, cristalizează MgO + C_3S + C_2S + C_4AF + + liq; traseul de solidificare se deplasează pe curba limită L_2L_4.

Perioada a 4-a, la $T_{L_4}^\circ$, la temperatura eutecticului L_4 solidifică MgO + + C_3S + C_2S + C_4AF + C_3A + liq; este un punct hexuplu invariant la care faza lichidă se epuizează.

Procesul de topire este reciproc celui de solidificare. La temperatura eutecticului L_4 de 1295 °C apare o primă topitură a cărei compoziție este cea a eutecticului L_4. Cu ridicarea temperaturii faza lichidă se modifică pe traseul L_4v și apoi pe traseul *vr*, cînd sînt în echilibru cu topitura MgO + C_3S + C_2S. Procesul de topire se termină, fiind determinat de temperatura de ardere în cuptorul industrial; la refractarele uzuale faza lichidă la temperatura maximă de ardere T_x° se găsește pe suprafața limită; ea este dată de intersecția izotermei T_x a suprafeței limită cu dreapta *rv*; fie *L* această topitură a cărei compoziție se poate determina pe diagramă.

5.9.11.2. *RELAȚII CANTITATIVE A FAZELOR DE ECHILIBRU TERMIC LA TEMPERATURA DE ARDERE A REFRACTARELOR DOLOMITICE STABILIZATE*

Pentru a exprima relațiile de echilibru termic la o temperatură T_x° dată, se face proiecția conică pe planul de bază C_3S—W—C_4AF față de vîrful MgO, a punctului masei *P* și a lichidului *L* (fig. 5.147, b); aceste proiecții sînt în p_x și l_x. La T_x° masa P stă în echilibru cu un lichid L și un solid S; aplicînd regula pîrghiei, rezultă:

$$\text{Fază liq } T_x^\circ = \frac{SP}{SL} 100;$$

Scanned with OKEN Scanner

din asemănarea triunghiurilor rezultă:

$$\frac{SP}{SL} = \frac{PP'}{LL'}; \quad \frac{PP'}{p} = \frac{100 - S_M(P)}{100}; \quad \frac{LL'}{l} = \frac{100 - S_M(liq)}{100};$$

făcînd substituirile rezultă:

$$\text{Fază lichidă } T_x^\circ = \frac{100 - S_M(P)}{100 - S_M(liq)} \cdot \frac{p}{l} 100 \qquad (1)$$

în care $S_M(P)$ este conținutul de MgO în masa P, în %; $S_M(liq)$ este conținutul de MgO în topitura L, în %; p și l sînt distanțele punctelor p_x și l_x față de vîrful C_3S.

Relația permite să se determine grafic proporția de fază lichidă. Pentru aceasta servește diagrama izotermelor și curbelor de egal conținut de MgO, a suprafeței limită a sistemului de cinci componenți proiectate conic pe planul $C_3S—W—C_4AF$ față de vîrful MgO, stabilită prin cercetările noastre (fig. 5.148). Diagrama este împărțită în coordonate modulare ale M_{Si} și M_{Al}. Se arată că

$$M_{Si} = \frac{\%\ SiO_2}{\%\ Al_2O_3 + \%\ Fe_2O_3} \text{ și } M_{Al} = \frac{\%\ Al_2O_3}{\%\ Fe_2O_3}$$

fac posibilă proiecția conică a oricărui punct din tetraedru pe planul de bază. Proiecția masei P se găsește în punctul p_x la intersecția coordonatelor M_{Si} și M_{Al}, corespunzător masei date P; proiecția fazei lichide L se găsește în punctul l_x, la intersecția dreptei care pleacă din vîrful C_3S prin p_x cu izoterma de temperatură T_x°. Valoarea $S_M(P) = \%MgO$, întrucît, conform regulilor de parageneză ale acestui subsistem, conținutul de MgO rămîne liber (necombinat) sub formă de periclaz; valoarea $S_M(liq)$ se citește prin interpolarea punctului l_x între curbele de egal conținut de MgO trasate pe diagramă. Valorile pentru p și l necesare dezvoltări formulei (1) se deduc grafic prin măsurarea distanței între vîrful C_3S și punctele p_x și l_x. Cantitatea de fază lichidă la T_x° se stabilește după formula (1) în care se introduc valorile $S_M(P)$, $S_M(liq)$, p și l determinate ca mai înainte. Compoziția fazei lichide la T_x° se deduce grafic, citind pe coordonatele diagramei valorile M_{Si}, M_{Al}, $S_M(liq)$ ale punctului l_x (fig. 5.148); aceste valori dau compoziția modulară a fazei lichide.

Folosind formulele modulilor, prin rezolvarea sistemului de ecuații, se obțin valorile MgO%, CaO%, Al_2O_3%, Fe_2O_3%, SiO_2% ale compoziției fazei lichide. Cantitatea de fază solidă la T_x° se deduce prin diferență. Compoziția fazei solide la T_x° se deduce scăzînd din compoziția oxidică a masei P compoziția oxidică a fazei lichide. Tabelul 12 prezintă un exemplu de calcul.

Calculul fazelor solide la solidificarea de echilibru se deduce stoechiometric, cunoscînd că compușii de parageneză sînt MgO, C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF. Acest caz de echilibru de parageneză este tratat la cimenturile portland; formulele lui Bogue, stabilite cu acea ocazie, sînt valabile și aici:

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.12

Calculul conținutului fazelor lichidă și solidă la refractare dolomitice

	Compoziția chimică					Mod
	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	
Refractar dolomitic	13	2,3	3,3	40,4	41	$M_{Si} = 2,33$; $M_{Al} = 0,7$ $M_{Ca} = 0,97$; $S_M = 41$
Fază $liq_{1500°} = \frac{100-41}{100-9,2} \times$ $\times \frac{69,5}{234} = 19,3\%$	1,9	2,3	3,3	10	1,8	$M_{Si} = 0,33$; $M_{Al} = 0,7$ $M_{Ca} = 0,97$; $S_M = 9,2$
Faze $solide_{1500°} = 100 -$ $- 19,3 = 80,7\%$	11,1	—	—	30,4	39,2	

Faze $solide_{1500°}$

Periclaz = 39,2%
$C_3S = 4,07 \times 30,4 - 7,6 \times 11,1$ = 39,3%
$C_2S = 2,87 \times 11,1 - 0,75 \times 39,3$ = 2,2%
= 80,7%

Fază $liq_{1500°}$ = 19,3%
100%

Periclaz = %MgO
$C_3S = 4,07 \cdot \%\ CaO - 7,6 \cdot \%\ SiO_2 - 6,72 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1,43 \cdot \%\ Fe_2O_3$
$C_2S = 2,87 \cdot \%\ SiO_2 - 0,75 \cdot C_3S$,
$C_3A = 2,65 \cdot \%\ Al_2O_3 - 1,69 \cdot \%\ Fe_2O_3$
$C_4AF = 3,04 \cdot \%\ Fe_2O_3$

5.9.11.3. *VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A IPOTEZEI CINETICII CONFORM ECHILIBRELOR TERMICE FAZALE LA ARDEREA REFRACTARELOR DOLOMITICE STABILIZATE*

S-a căutat să se facă o corelație între proprietățile și conținutul lor de fază lichidă la această temperatură, calculat conform ipotezei echilibrelor termice fazale, după relațiile mai sus arătate. Corelația stabilită prin cercetările noastre este prezentată în diagramă (fig. 5.149). Pe probe din mase dolomitice de compoziții variabile, situate în secțiunea sistemului $MgO-C_3S-W-C_4AF$ corespunzînd $S_M = 45\%$ MgO constant, s-a determinat, pe deoparte, cantitatea de fază lichidă la temperatura de ardere 1450 °C, pe baza relațiilor de echilibre termice, conform celor arătate anterior. Pe de altă parte, la aceleași probe s-au determinat cîteva din proprietățile fizice și anume contracția la ardere și rezistențele la compresiune, trasîndu-se pe diagramă curbele de egal conținut de fază lichidă, curbele de egală contracție la ardere și curbele de egală rezistență la ardere. Se remarcă un pregnant paralelism între alura generală a curbelor de egală proprietate cu alura curbelor de egal conținut de fază lichidă. Slaba deviere sistematică a curbelor în raport cu M_{Al} arată că faza lichidă influențează proprietățile în primul rînd prin cantitatea sa și în al doilea rînd prin însușirile sale calitative, dintre care viscozitatea intervine ca factor deter-

Scanned with OKEN Scanner

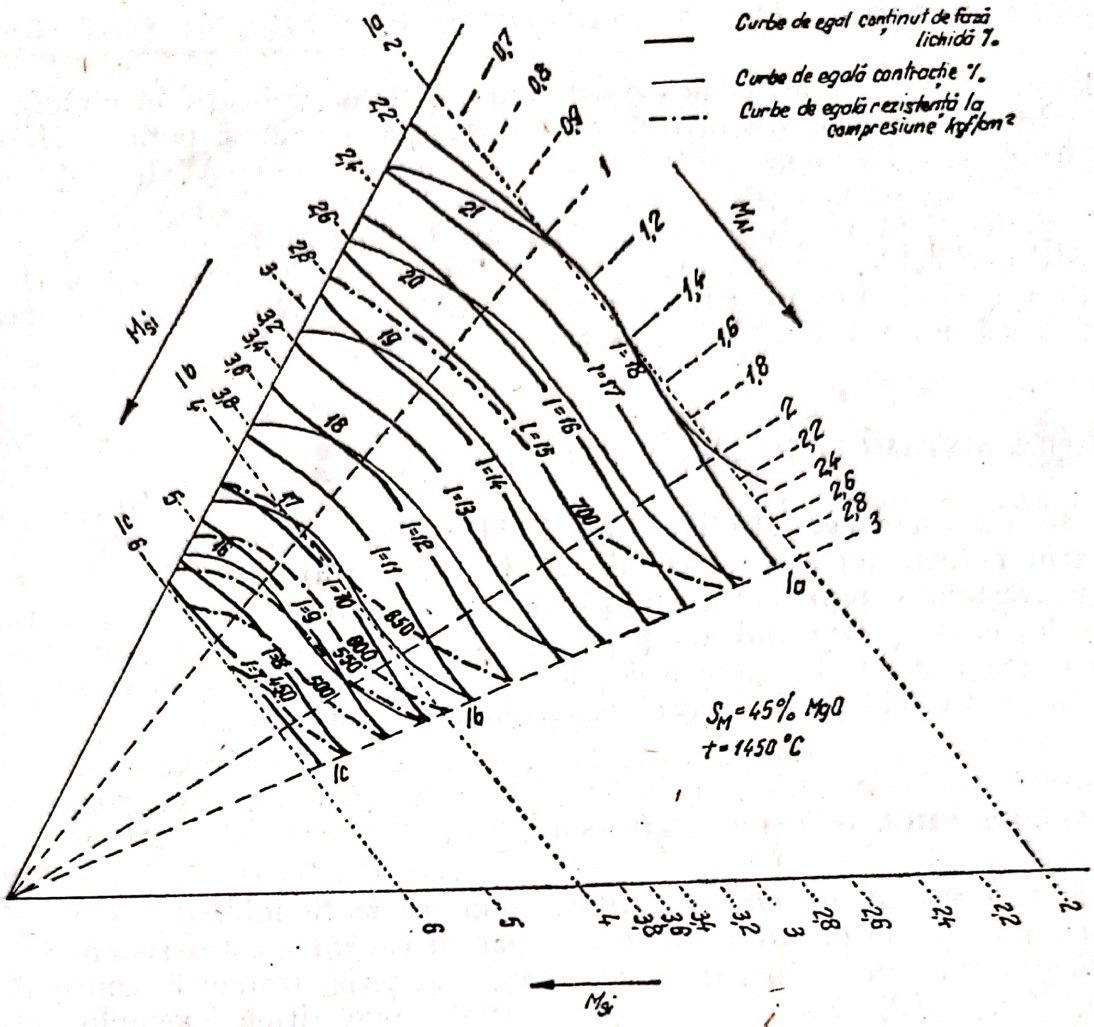


Fig. 5.149. Corelația dintre conținutul de fază lichidă și proprietățile refractarelor dolomitice. Solacolu, Dinescu A. [228].

minant. Viscozitatea topiturilor bogate în Fe_2O_3, la masele cu M_{Al} mic, este mai mică decît cea a topiturilor bogate în Al_2O_3, la masele cu M_{Al} mare. Este explicabil că o cantitate mai mică de fază lichidă mai fluidă are efect echivalent asupra proprietăților, cu efectul unei cantități mai mari de fază lichidă dar mai viscoasă.

În felul acesta, s-a stabilit strînsa corelație între cantitatea fazei lichide prezente la temperatura de ardere și proprietățile refractarelor dolomitice.

Datele argumentează că, ipoteza cineticii reacțiilor la arderea refractarelor dolomitice stabilizate conform echilibrelor termice fazale, la temperaturi înalte (1450 °C) este valabilă. Se confirmă că, la temperaturi înalte, se stabilesc relațiile de echilibru termic fazal.

5.10. *ALUMINOSILICAȚII ALCALINI ȘI ALCALINO-PĂMINTOȘI*

5.10.1. SISTEMUL $K_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

În acest sistem nu sînt semnalați aluminosilicații dubli de calciu și potasiu; sînt studiate parțial anumite porțiuni ale sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

5.10.1.1. *SISTEMUL* $CaO-K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2-12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (fig. 5.150) [229]

Reprezintă porțiunea bazică a sistemului care are aplicații în chimia cimentului portland. Aici apare ortosilicatul dublu de calciu și potasiu (K $C_{23}S_{12}$). Comparînd această diagramă cu cea a sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ se vede că prezența K_2O, în cantitate mică, afectează foarte puțin echilibrele termice: astfel, peritecticul G_1 și eutecticul E_2 au temperaturile de topire numai cu circa 5 °C mai coborîte decît cele corespunzătoare sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Se deduce deci că, în concentrațiile în care K_2O ia parte în cimentul portland, acesta joacă un rol fondant cu totul neînsemnat.

5.10.1.2. *SISTEMUL LEUCIT-ANORTIT-*SiO_2

Este de asemenea studiat (fig. 5.151) [230]. Este important că, între feldspatul potasic (ortoza) și cel de calciu (anortitul) există o slabă izomorfie parțială. Sistemul reprezintă un sistem ternar cu un compus chimic incongruent (ortoza), prezentînd un peritectic G_1 și un eutectic E_2. Feldspatul de calciu ridică sensibil temperaturile de topire ale sistemului cuarț-ortoză, deci prezența sa în feldspații alcalini este tehnicește nedorită.

5.10.2. SISTEMUL $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

În acest sistem, nu sînt semnalați aluminosilicați dubli de calciu și sodiu. Prezintă interes seriile izomorfe care apar în cadrul acestui sistem.

Plagioclazii sînt feldspați calco-sodici în seria izomorfă continuă albit-anortit (fig. 5.152) [231]. Seria plagioclazilor constituie exemplul clasic de izomorfie la silicați, la care substituirea în cristale mixte se face după regula sumei valențelor:

$$\underset{\text{albit}}{Na_2AlSi_3O_8}-\underset{\text{anortit}}{CaAl_2Si_2O_8};\ (Na^{+}+Si^{4+}) \rightleftharpoons (Ca^{2+}+Al^{3+})$$

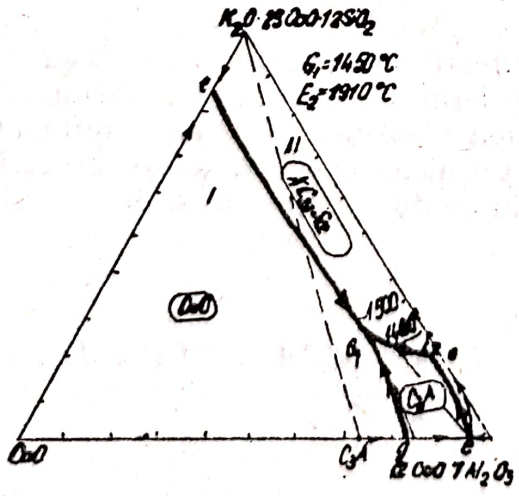


Fig. 5.150. Sistemul $CaO-K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2-12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Taylor [229].

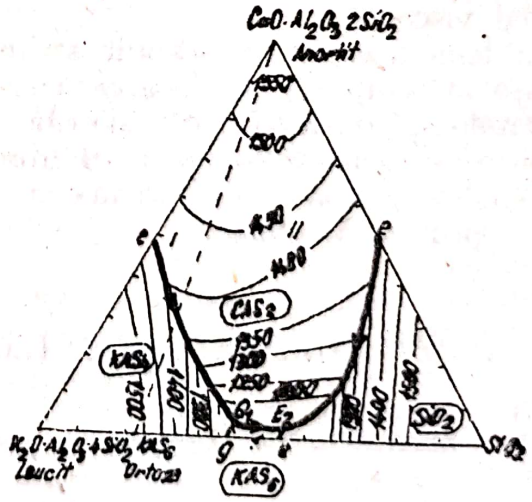


Fig. 5.151. Sistemul leucit-anortit-SiO_2. Bowen, Schairer [230].

Scanned with OKEN Scanner

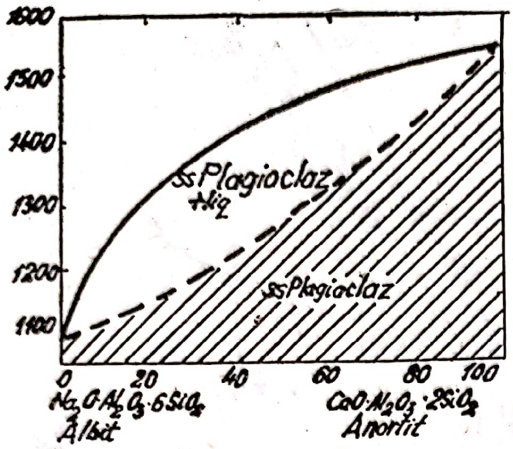


Fig. 5.152. Sistemul albit-anortit. Bowen [231].

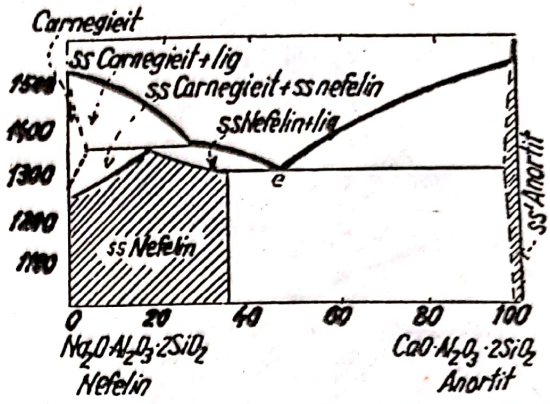


Fig. 5.153. Sistemul nefelin-anortit. Summer [232].

Se remarcă acțiunea de ridicare a temperaturii de topire pe care o manifestă CaO față de feldspații alcalini. Proporții foarte mici de CaO ridică temperatura de topire a feldspatului sodic cu cîteva sute de grade. În ceramică, calitatea feldspaților alcalini este puternic coborîtă de conținutul în CaO.

Nefelinele calco-sodice. Sistemul nefelin-anortit este un sistem binar cu izomorfie parțială (fig. 5.153) [232]. Din cadrul sistemului $Na_2O—CaO—Al_2O_3—SiO_2$ sînt studiate sistemele ternare parțiale; nefelin-anortit-wollastonit și nefelin-wollastonit—$Na_2O \cdot SiO_2$ (fig. 5.154) [234]. Sistemul nefelin-albit-anortit (fig. 5.155) [235] este un sistem ternar cu izomorfia la un sistem binar după tipul din fig. 5.155 nu are eutectic, ci o curbă limită *ee*.

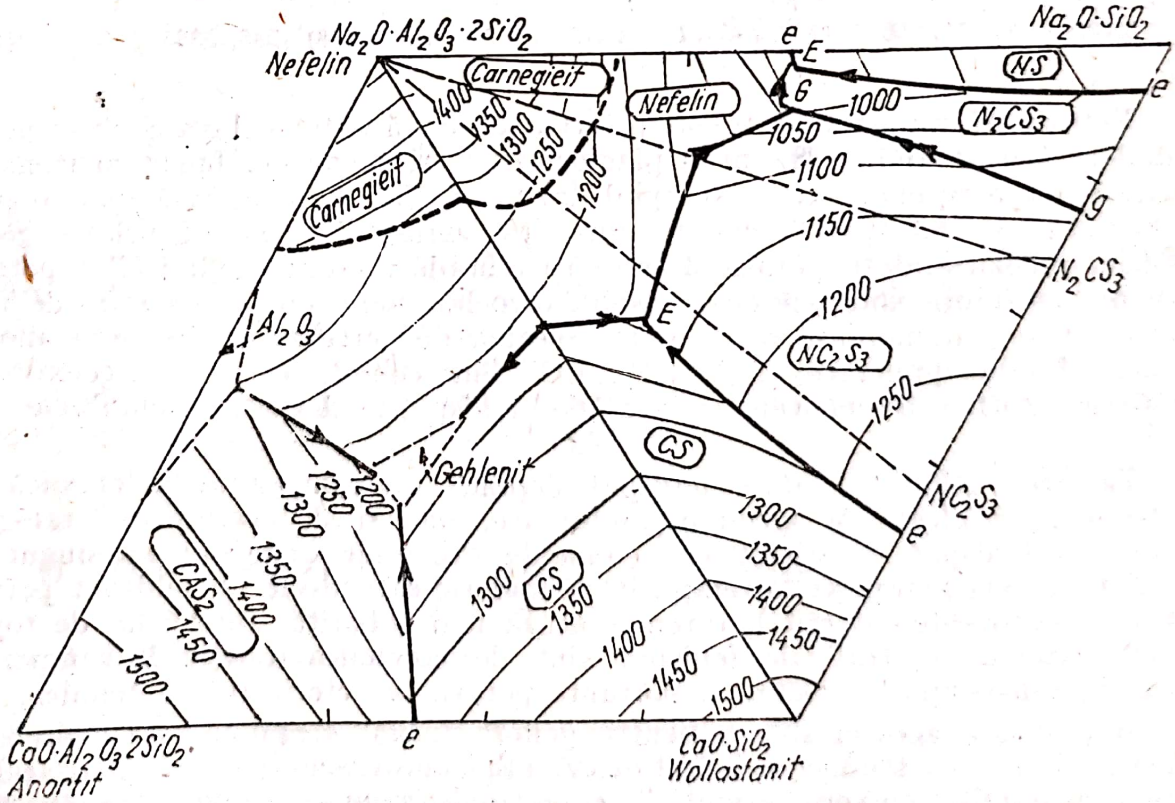


Fig. 5.154. Sistemele nefelin-anortit-wollastonit-$Na_2O \cdot SiO_2$. Spivak [233].

Scanned with OKEN Scanner

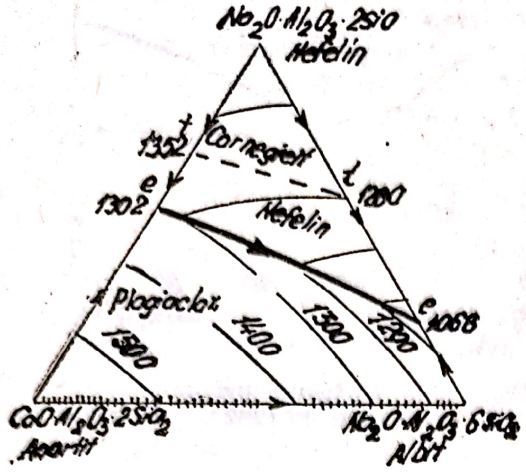


Fig. 5.155. Sistemul nefelin-albit-anortit. Greig, Barth [234].

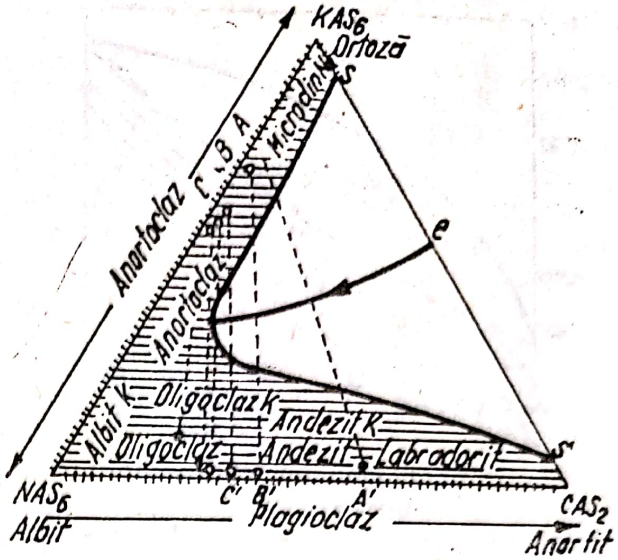


Fig. 5.156. Sistemul albit-ortoză-anortit. Vogt [235]; Barth [236].

5.10.3. SISTEMUL $Na_2O-K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$

Acest sistem încadrează feldspaţii cu multiplele lor relaţii de izomorfie.

5.10.3.1. *SISTEMUL ALBIT-ORTOZĂ-ANORTIT* (fig. 5.156) [235, 236]

Reprezintă un interesant sistem ternar cu două sisteme binare cu izomorfie completă (seriile anortoclazilor şi plagioclazilor) şi un sistem binar cu izomorfie parţială, după tipul arătat la exemplul din fig. 5. 156. În diagramă apare o gamă de varietăţi de feldspaţi a căror compoziţie variază treptat : oligoclaz-oligoclaz potasic, andezit-andezit potasic, labradorit-labradorit potasic, albit-albit potasic, anortoclaz-sanidin sodic, microclin sodic-ortoclaz sodic etc. Varietăţile de feldspaţi sînt mai numeroase dacă se ţine seama de pertitizarea din seria anortoclazilor. Liniile punctate AA', BB', CC' sînt conode care arată coexistenţa diferitelor forme de cristale mixte de feldspaţi, dată de echilibrele termice.

Valoarea tehnică a unui feldspat depinde de compoziţia lui chimică, de conţinutul în alcalii şi alcalino-pămîntoase, dar şi de textura mineralogică. Astfel un feldspat constituit din elemente cristaline omogene (un singur tip de cristal mixt) se topeşte la temperatură mai ridicată decît un feldspat pertitizat, care se topeşte eutectic la o temperatură mai coborîtă. Intervalul de topire şi viscozitatea topiturii de feldspat sînt de asemenea funcţie de compoziţia chimică, constituind elemente importante pentru caracterizarea sa tehnică.

Importanţa acestui sistem pentru geneza rocilor granitice este deosebită; pentru aceasta s-a studiat sistemul ortoză-albit-anortit-cuarţ. Eutecticul acestui sistem, denumit „eutectic granitic", corespunde compoziţiei 26% cuarţ, 31% ortoclaz şi 43% plagioclaz.

Scanned with OKEN Scanner

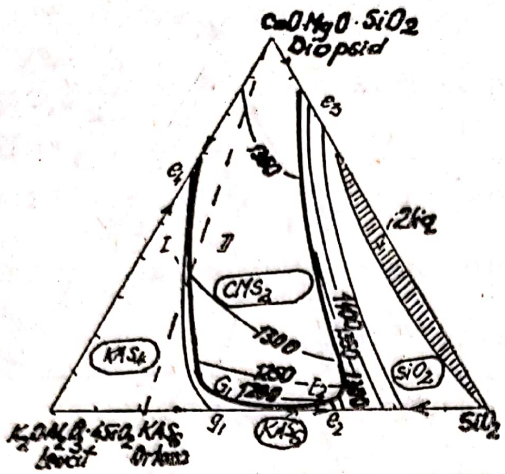


Fig. 5.157. Sistemul leucit-diopsid-SiO_2. Bowen, Schairer [230].

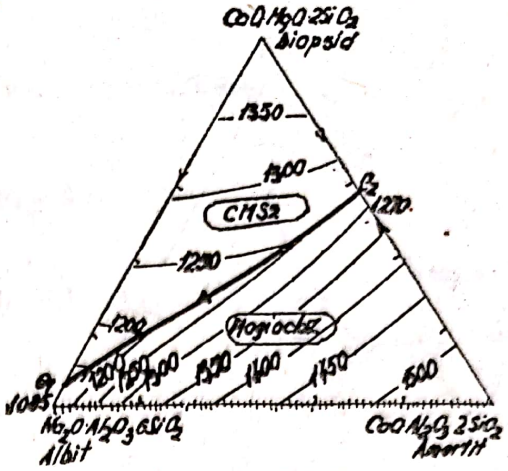


Fig. 5.158. Sistemul albit-diopsid-anortit. Bowen [237].

5.10.4. SISTEMUL $K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ŞI SISTEMUL $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Aceste sisteme sînt parţial studiate.

5.10.4.1. *SISTEMUL LEUCIT-DIOPSID-SiO_2*

Este un sistem ternar, cu un compus binar incongruent (ortoza), care prezintă un peritectic G_1 şi un eutectic E_2 (fig. 5.157) [230].

5.10.4.2. *SISTEMUL ALBIT-DIOPSID-ANORTIT* (fig. 5.158) [237]

Este un sistem ternar cu izomorfie continuă în cadrul unui sistem binar. Constituind un exemplu interesant al tipului discutat în cazul din fig. 2.95. Nu are eutectic ternar, ci o curbă limită e_1e_2; fenomenele de topire şi solidificare sînt cele arătate la cazul menţionat.

Sistemele prezintă interes, întrucît pun în evidenţă rolul CaO şi MgO asupra feldspaţilor alcalini. Prezenţa acestor oxizi este nedorită, întrucît ridică simţitor temperatura de topire a feldspaţilor.

5.11. *ALUMINOSILICAŢII METALELOR GRELE*

5.11.1. SISTEMUL $FeO-Al_2O_3-SiO_2$

Diagrama de echilibru (fig. 5.159) [238] se prezintă ca un sistem complex cu un compus binar congruent (faialitul), şi doi compuşi binari incongruenţi (mullitul şi hercinitul). Sistemul se împarte în patru subsisteme ternare şi are două eutectice ternare şi două peritectice ternare.

Scanned with OKEN Scanner

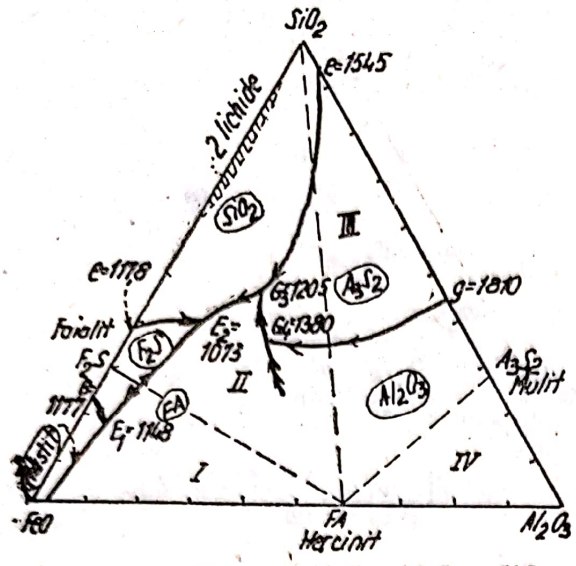


Fig. 5.159. Sistemul $FeO-Al_2O_3-SiO_2$. Schairer [238].

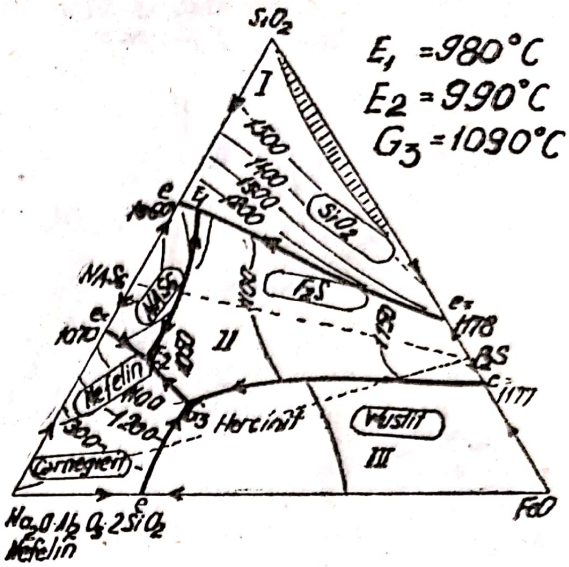


Fig. 5.160. Sistemul nefelin-$FeO-SiO_2$. Bowen, Schairer [230].

Toate eutecticele sînt strîns grupate în imediata apropiere a faialitului, de unde şi denumirea de „eutectice faialitice". Aceste eutectice se formează la arderea reducătoare a argilelor feruginoase. Sistemul prezintă interes, întrucît pune în evidenţă rolul fondant al FeO în gresiile ceramice, atunci cînd acestea se ard reducător.

5.11.2. SISTEMUL $Na_2O-FeO-Al_2O_3 \cdot SiO_2$

Din acest sistem este studiată porţiunea topiturilor acide.

5.11.2.1. *SISTEMUL NEFELIN—FeO—SiO_2* (fig. 5.160) [230]

Sînt detaliate subsistemele I, II şi III, care reprezintă sisteme ternare elementare, cu eutecticele ternare E_1, E_2 şi peritecticul G_3.

Sistemul prezintă interes, întrucît pune în evidenţă rolul fondant al *FeO* alături de feldspat în argile şi mase ceramice. Topitura eutectică, care se formează în acest caz, *este eutecticul* de compoziţia E_1 cu punct de topire foarte scăzut la 980°C. Conţinutul de FeO al eutecticului E_1 este foarte mic (circa 3%). Aceasta arată că FeO în cantitate mică, provenind din impurităţile materiilor prime, are un rol fondant important, alături de fondanţii alcalini.

Tot din diagramă se constată că, în compoziţia eutecticului E_1, raportul feldspat : cuarţ este aproximativ 1 : 1 ; în argile şi mase ceramice SiO_2 provine fie din reacţia de mullitizare a caolinitului, care pune în libertate SiO_2, fie că argilele au un conţinut natural de cuarţ, fie că se adaugă curaţ în mod artificial la prepararea maselor. Cuarţul alături de feldspat este un fondant.

Acţiunea fondantă pronunţată a oxizilor de fier este condiţionată de arderea în flacără reducătoare, caz întîlnit în tehnică la arderea reducătoare a porţelanului, a gresiilor ceramice etc.

Scanned with OKEN Scanner

5.11.3. SISTEMUL $CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$

Din acest sistem este studiată porţiunea compoziţiilor acide.

5.11.3.1. *SISTEMUL ANORTIT—FeO—SiO_2* (fig. 5.161) [239]

În acest sistem prezintă importanţă subsistemul I, care pune în evidenţă rolul fondant al FeO alături de feldspatul de calciu (anortitul). La argile cu conţinut de calcar şi FeO, topitura care se formează este cea corespunzătoare eutecticului E_1, al cărui punct de topire este 1070°C. Eutecticul binar din sistemul SiO_2—anortit se topeşte la 1368°C; adaosuri de FeO corespunzător compoziţiei eutecticului E_1 coboară temperatura de topire cu circa 300°C. În felul acesta se pune în evidenţă rolul foarte important de fondant al FeO în argilele comune calcaroase. Arderea reducătoare şi celelalte observaţii făcute la paragraful precedent sînt valabile şi în acest caz.

5.11.3.2. *SISTEMUL ANORTIT—FeO—WOLLASTONIT* (fig. 5.162 [239]

Este un pseudosistem în care pe lîngă componenţii de parageneză propriu-ziși ai sistemului, mai apar şi compuşi incongruenţi ai sistemelor învecinate, ca hercinitul şi melilitele. Eutecticele ternare au temperaturi de topire cuprinse între 1125°C şi 1145°C.

5.11.3.3. *SISTEMUL GEHLENIT—FeO—WOLLASTONIT* (fig. 15.163) [239]

Prezintă eutectice ternare corespunzînd unor temperaturi de topire în jurul a 1180°C. Sistemele prezintă interes pentru chimia zgurei metalurgice.

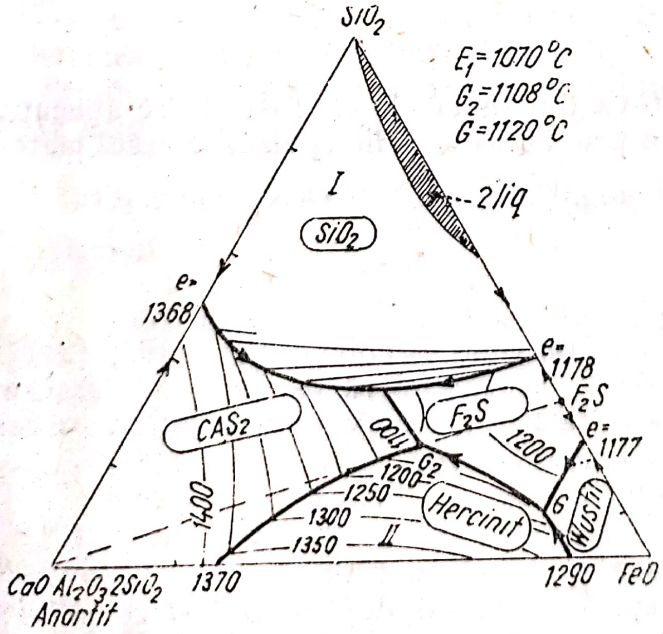


Fig. 5.161. Sistemul anortit-FeO—SiO_2. Schairer [239].

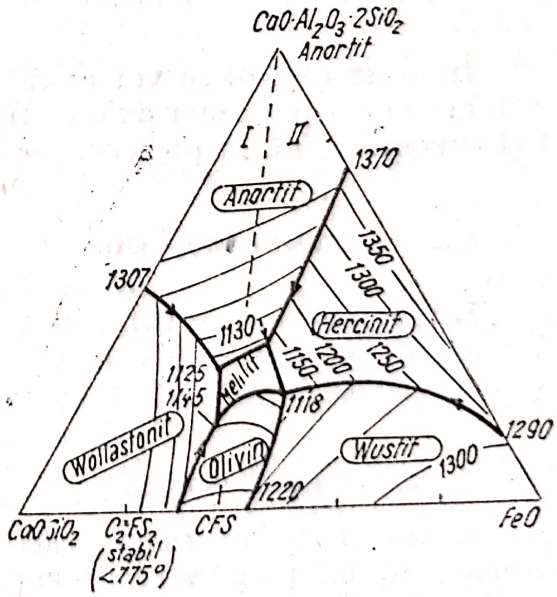


Fig. 5.162. Sistemul anortit-FeO-Wollastonit. Schairer [239].

Scanned with OKEN Scanner

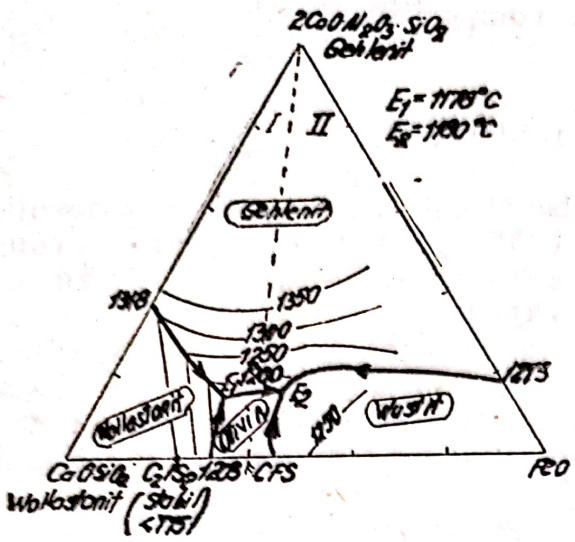


Fig. 5.163. Sistemul gehlenit-FeO-wollastonit. Schairer [239].

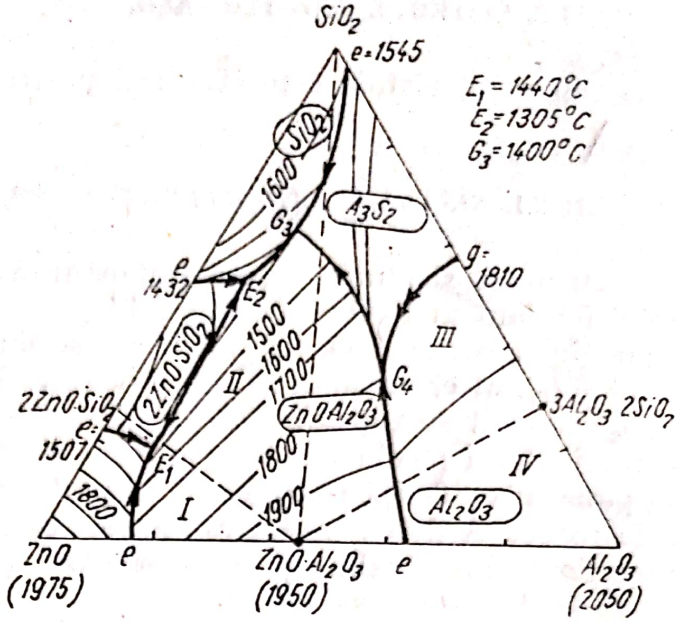


Fig. 5.164. Sistemul $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$. Bunting [240].

5.11.4. SISTEMUL $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$

În cadrul acestui sistem nu apar aluminosilicaţi de zinc. Sistemul se împarte în patru subsisteme ternare; cuprinde două eutectice ternare şi două peritectice ternare (fig. 5.164) [240]. Cel mai coborît eutectic ternar din acest sistem este cel din subsistemul II, corespunzînd topiturilor acide; temperatura sa de topire este 1305 °C. Sistemul prezintă interes pentru chimia sticlelor şi smalţurilor cu conţinut de ZnO.

5.12. *SISTEME DIVERSE*

În acest capitol se vor analiza cîteva din sistemele care îşi găsesc aplicaţii în tehnologia compuşilor oxidici, fără ca prin aceasta să fie epuizat imensul material cunoscut pînă în prezent.

5.12.1. SISTEMUL TiO_2-SiO_2

Este un sistem în care nu apare nici un compus chimic (fig. 5.165) [241]. Eutecticul sistemului este la circa 1540 °C. Se subliniază că, în cazul maselor ceramice, TiO_2 în proporţii mici, pînă la circa 10%, este un fondant faţă de silice.

5.12.2. SISTEMUL SiO_2-ZrO_2

Zirconiul este un element destul de răspîndit în natură (mai răspîndit decît zincul, cuprul, plumbul): el ocupă locul 21, urmînd după crom, şi constituie o importantă materie primă pentru industria superrefractarelor. În sistemul ZrO_2-SiO_2 (fig. 5.166) [242] apare un compus definit:

Scanned with OKEN Scanner

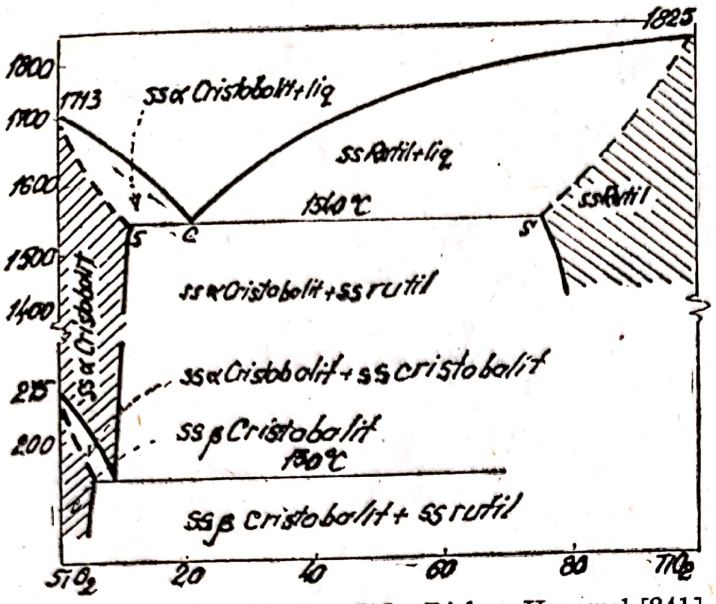


Fig. 5.165. Sistemul TiO_2—SiO_2. Ricker, Hummel [241].

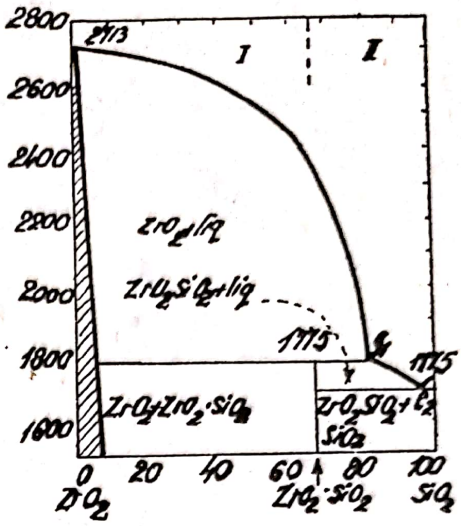


Fig. 5.166. Sistemul ZrO_2—SiO_2. Geller, Yavorsky [242].

Ortosilicatul de zirconiu $ZrO_2 \cdot SiO_2$ care se topeşte incongruent:

$$ZrO_2 \cdot SiO_2 \overset{1775°C}{\rightleftharpoons} ZrO_2 + \text{liq } g_1$$

compusul natural silicatul de zirconiu cristalizează tetragonal.

Din examinarea diagramei rezultă rolul excepţional de refractar al ZrO_2 faţă de SiO_2. În sistemul ZrO_2—SiO_2, substituind din aproape în aproape SiO_2 prin ZrO_2, se pot obţine refractare cu puncte de topire cuprinse între 1715 şi 2713 °C. Prin aceasta, sistemul prezintă interes pentru superrefractarele zirconice. Este de relevat peritecticul de temperatură foarte înaltă, $g_1 = 1775$ °C, de care ascultă amestecurile din subsistemul I, ceea ce arată temperaturile foarte ridicate la care trebuie arse aceste mase.

O x i d u l d e z i r c o n i u. În tehnologia superrefractarelor zirconice trebuie ţinut seamă de faptul că ZrO_2 ca şi SiO_2, prezintă multiple stări polimorfe. Studiul acestor stări polimorfe este dificil din cauza temperaturilor foarte înalte la care trebuie să se experimenteze. Se cunoaşte că:

$$ZrO_2 \text{ monoclin} \overset{\text{cca } 1000°}{\rightleftharpoons} ZrO_2 \text{ tetragonal} \overset{\text{cca } 1900°}{\longrightarrow} \alpha - ZrO_2 \text{ trigonal} \overset{650°}{\rightleftharpoons} \beta - ZrO_2 \text{ trigonal}$$

Compusul natural — b a d d e l e y t u l — ZrO_2 monoclin trece reversibil la circa 1000 °C în starea polimorfă ZrO_2 tetragonal, cu mare variaţie de volum, ceea ce face ca produsele refractare să se spargă. ZrO_2 tetragonal trece monotrop, la circa 1900 °C, în stare polimorfă —αZrO_2 trigonal; acesta, la rîndul său, trece reversibil la 625 °C în stare polimorfă β—ZrO_2 trigonală.

Este de menţionat că, în prezenţa de MgO, CaO, ThO_2, în cantităţi mici, ZrO_2 formează aşa-zisa stare polimorfă „ZrO_2 c u b i c”; aceasta este de fapt o soluţie solidă (cristale mixte) formate la 1500—1700 °C din ZrO_2 tetragonal. Acest „ZrO_2 cubic” este o formă stabilă şi nu mai suferă modificări polimorfe, el fiind materia de bază de la care se pleacă pentru fabricarea refractarelor zirconice; se obţine prin arderea ZrO_2 cu circa 4% MgO sau $MgCl_2$ la 1700 °C.

Scanned with OKEN Scanner

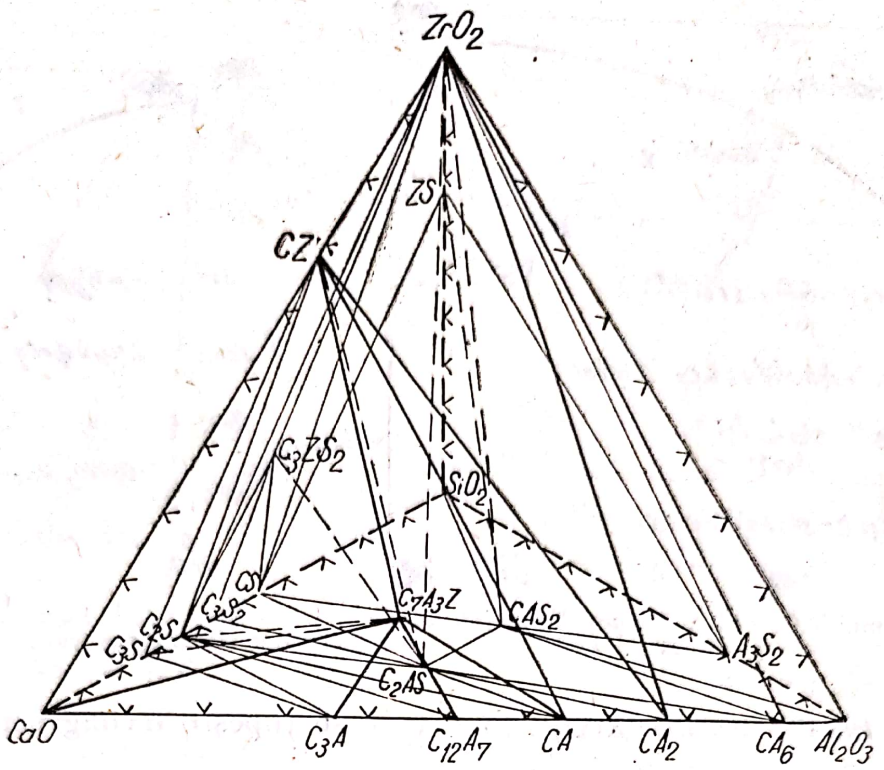


Fig. 5.167. Relaţiile de echilibre termice în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Solacolu, Dinescu, Bărbulescu, Keul Mariane [243].

5.12.3. SISTEMUL $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Sistemul se divide în 24 subsisteme cuaternare, aşa cum sînt prezentate grafic şi tabelar în diagrama din fig. 5.167 [243]. Sînt semnalaţi doi compuşi ternari:

Alumino-zirconatul de calciu $7CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ şi *Silicat-zirconatul de calciu* $3CaO \cdot ZrO_2 \cdot 2SiO_2$; compuşii cuaternari nu sînt prezenţi.

Sistemul are aplicaţii pentru chimia superrefractarelor zirconice, care sînt mase refractare în sistemele $MeO-R_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, unde Me este un metal monovalent sau bivalent (Na_2O, CaO, MgO etc.) şi R_2O_3 este un oxid trivalent (Al_2O_3, Cr_2O_3 etc.).

5.12.3.1. *LOCUL ŞI LIMITELE DE COMPOZIŢIE A SUPERREFRACTARELOR ZIRCONICE CALCICE ÎN SISTEMUL* $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Sînt prezentate haşurat în fig. 5.168 [120]. În secţiune prin sistemul de patru componenţi la nivelele 70% ZrO_2 şi 35% ZrO_2 s-au trasat curbele de egală porozitate (Fig. 5.168 a,c) şi egală contracţie Fig. 5.168, b la 1650°C. Tipurile de superrefractare zirconice calcice:

- Superrefractarele zirconice calcice mullit-corindonice, situate în subsistemul I: $CAS_2-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$;
- Superrefractarele zirconice calcice anortitice, situate în subsistemele I: $CAS_2-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$; II: $CAS_2-CA_6-Al_2O_3-$

Scanned with OKEN Scanner

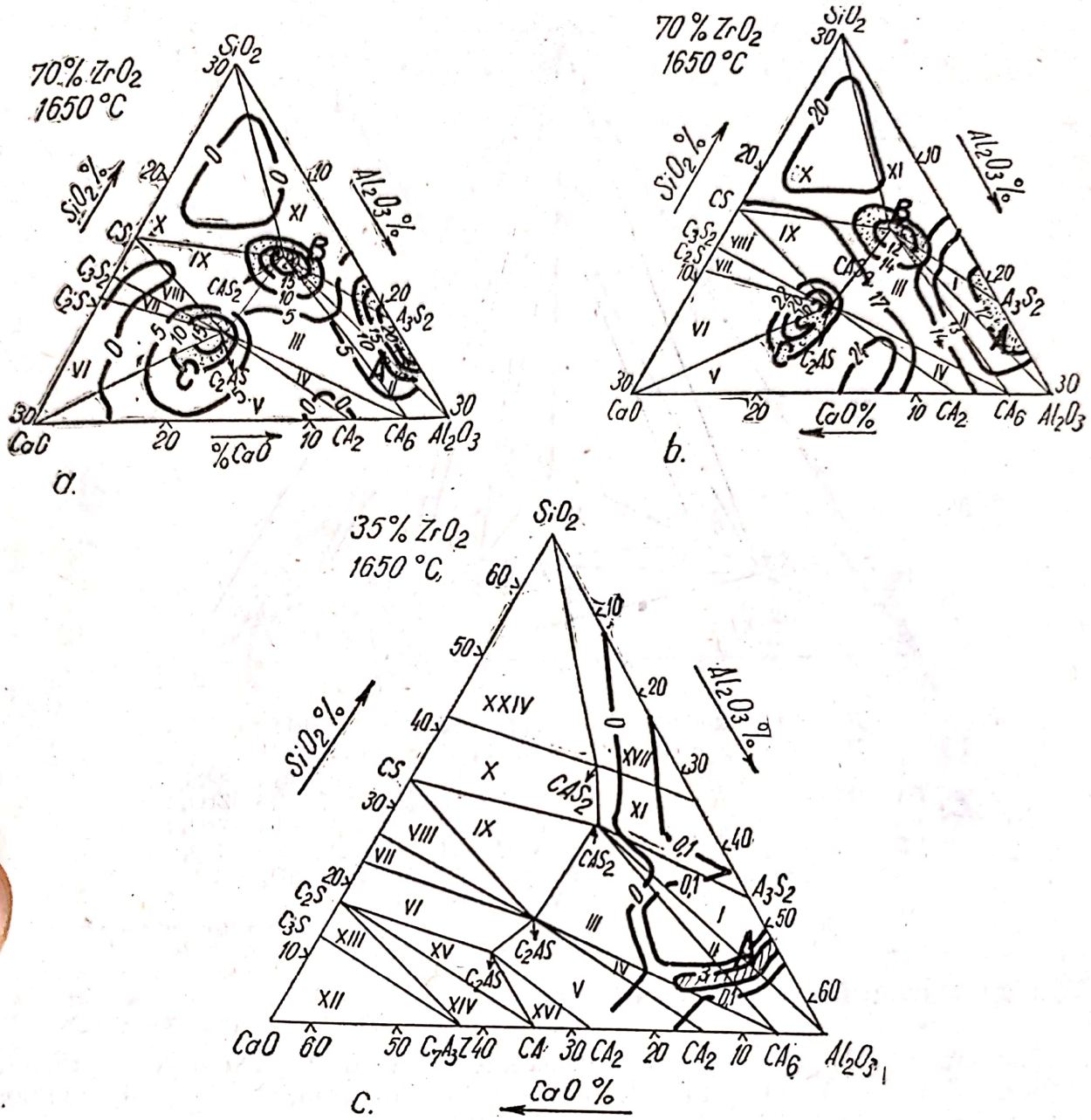


Fig. 5.168. **Locul superrefractarelor zirconice calcice în sistemul $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Solacolu, Dinescu, Bărbulescu, Keul Mariane [243]. a) curbe egală porozitate — secţiunea 70% ZrO_2; b) curbe egală contracţie, secţiunea 70% ZrO_2; c) curbe egală porozitate, secţiunea 35% ZrO_2.** I — $CAS_2-Al_2O_3-A_3S_2-ZrO_2$; II — $CAS_2-CA_6-Al_2O_3-ZrO_2$; III — $3C_2AS-CAS_2-CA_6-ZrO_2$; IV — $CA_2-CA_6-C_2AS-ZrO_2$; V — $C_2AS-CA_2-CZ-ZrO_2$; VI — $C_2S-C_2AS-CZ-ZrO_2$; VII — $C_2S-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$; VIII — $CS-C_2AS-C_3ZS_2-ZrO_2$; IX — $CS-C_2AS-CAS_2-ZrO_2$; X — $CAS_2-CS-ZS-ZrO_2$; XI — $A_3S_2-CAS_2-ZS-ZrO_2$; XII — $CaO-C_3S-C_7A_3Z-CZ$; XIII — $C_3S-C_2S-C_7A_3Z-CZ$; XIV — $C_2S-CA-C_7A_3Z-CZ$; XV — $C_2S-CA-C_2AS-CZ$; XVI — $CA-CA_2-C_2AS-CZ$; XVII — $CAS_2-A_3S_2-SiO_2-ZS$; XVIII — $CaO-C_3S-C_3A-C_7A_3Z$; XIX — $C_3S-C_2S-C_3A-C_7A_3Z$; XX — $C_3A-C_{12}A_7-C_2S-C_7A_3Z$; XXI — $C_2S-C_{12}A-CA-C_7A_3Z$; XXII — $C_3S_2-CS-C_2AS-C_3ZS_2$; XXIII — $C_2S-C_3S_2-C_2AS-C_3ZS_2$; XXIV — $SiO_2-CS-CAS_2-ZS$.

$-ZrO_2$; IX: $CAS_2-CS-C_2AS-ZrO_2$; X: $CAS_2-CS-ZS-ZrO_2$; XI: $CAS_2-A_3S_2-ZS-ZrO_2$;

• Superrefractarele zirconice calcice gehlenitice situate în subsistemele III: $C_2AS-CAS_2-CA_6-ZrO_2$; IV: $C_2AS-CA_6-CA_2-ZrO_2$; IX: $C_2AS-CS-CAS_2-ZrO_2$.

Scanned with OKEN Scanner

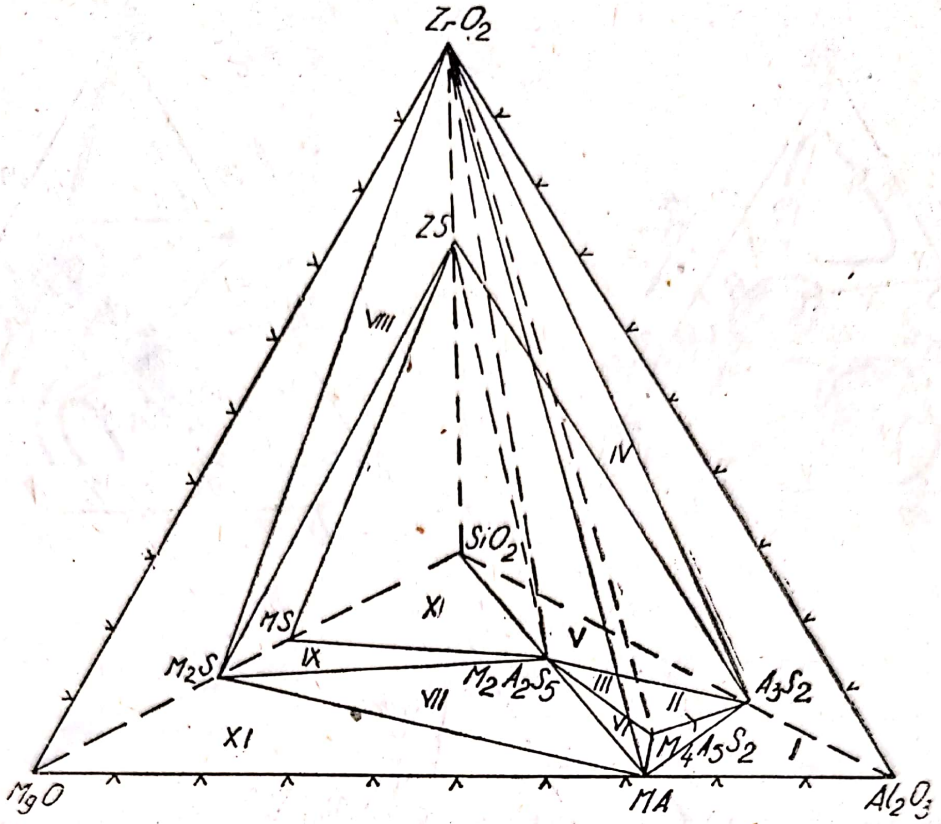


Fig. 5.169. Relaţiile de echilibre termice în sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Solacolu, Keul Mariane [244].
I — $MA-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$; II — $MA-M_4A_5S_2-A_3S_2-ZrO_2$;
III — $MA-M_2A_2S_5-A_3S_2-ZrO_2$; IV — $M_2A_2S_5-A_3S_2-ZS-ZrO_2$;
V — $M_2A_2S_5-A_3S_2-SiO_2-ZS$; VI — $M_4A_5S_2-M_2A_2S_5-MA-ZrO_2$;
VII — $MA-M_2A_2S_5-M_2S-ZrO_2$; VIII — $M_2S-M_2A_2S_5-ZS-ZrO_2$;
IX — $M_2S-MS-M_2A_2S_5-ZS$; X — $MS-M_2A_2S_5-SiO_2-ZS$;
XI — $MgO-M_2S-MS-ZrO_2$.

5.12.4. SISTEMUL $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Sistemul se împarte în 11 subsisteme cuaternare prezentate grafic în diagrama din fig. 5.169 [244]. În afara celor doi aluminosilicaţi de magneziu: cordieritul ($M_2A_2S_5$) şi safirinul ($M_4A_5S_2$) nu sînt semnalaţi alţi compuşi ternari; compuşi cuaternari nu sînt prezenţi.

5.12.4.1. *LOCUL SUPERREFRACTARELOR ZIRCONICE MAGNEZITICE ÎN SISTEMUL $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ (1974)*

Sînt prezentate haşurat în fig. 5.170 [244.] În secţiune prin sistemul de patru componenţi la nivelele 70% ZrO_2 şi 35% ZrO_2 s-au trasat curbele de egală porozitate şi egală contracţie, la 1600 °C. În zona centrală sînt mase care, la această temperatură, s-au topit şi ca atare, nu sînt mase refractare. Superrefractarele zirconice magnezitice se plasează exterior zonei topiturilor; sînt de următoarele tipuri:

- Superrefractarele zirconice magnezitice spinelo-corindonice, în subsistemul I: $MA-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$;
- Superrefractarele zirconice magnezitice spinelo-magnezitice, situate în subsistemul XI: $MgO-M_2S-MA-ZrO_2$.

Scanned with OKEN Scanner

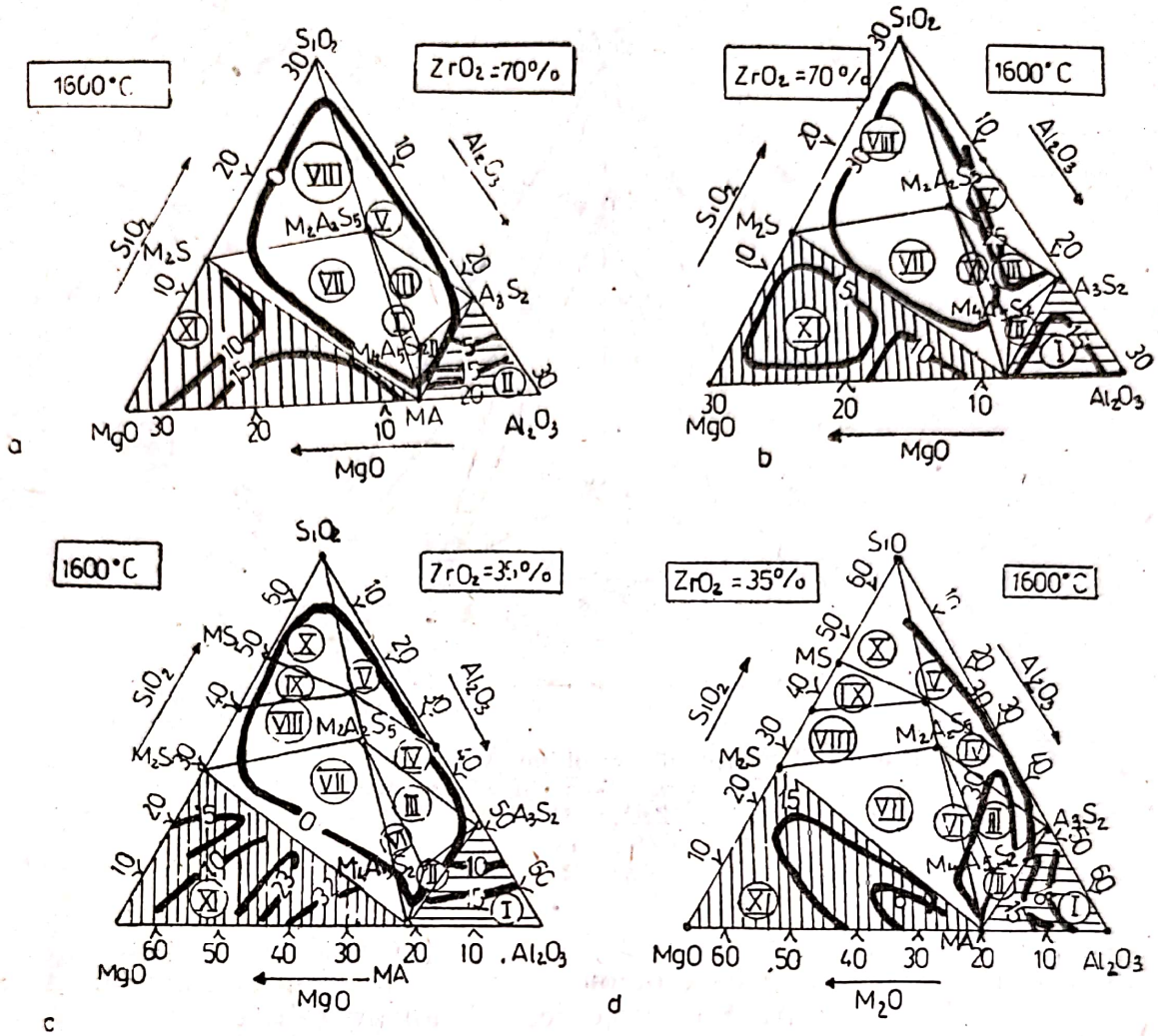


Fig. 5.170. Locul superrefractarelor zirconice magnezitice în sistemul $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Solacolu, Keul Mariane [244]. a) curbe, egală porozitate — secțiune 70% ZrO_2; b) curbe, egală contracție, secțiune 70% ZrO_2; c) curbe, egală porozitate — secțiune 35% ZrO_2; d) curbe, egală contracție, secțiune 35% ZrO_2. I — $MA-A_3S_2-Al_2O_3-ZrO_2$; II — $MA-M_4A_5S_2-A_3S_2-ZrO_2$; III — $M_4A_5S_2-M_2A_2S_5-ZrO_2$; IV — $M_2A_2S_5-A_3S_2-ZS-ZrO_2$; V — $M_2A_2S_5-A_3S_2-SiO_2-ZS$; VI — $M_4A_5S_2-M_2A_2S_5-MA-ZrO_2$; VII — $MA-M_2A_2S_5-M_2S-ZrO_2$; VIII — $M_2S-M_2A_2S_5-ZS-ZrO_2$; IX — $M_2S-MS-M_2A_2S_5-ZS$; X — $MS-M_2A_2S_5-SiO_2-ZS$; XI — $MgO-M_2S-MA-ZrO_2$.

5.12.5. SISTEMUL $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Sistemul studiat în regiunea sa bazică se divide în 5 subsisteme cuaternare, așa cum sînt prezentate pe diagramă din fig. 5.171 [245]. Nu sînt semnalați compuși ternari și cuaternari. Sistemul are aplicații pentru chimia superrefractarelor zirconice cromomagnezitice.

5.12.5.1. *LOCUL ȘI LIMITA DE COMPOZIȚIE A SUPERREFRACTARELOR ZIRCONICE-CROMOMAGNEZITICE ÎN SISTEMUL* $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

Sînt prezentate haşurat în fig. 5.172 [245]. În secțiune prin sistemul cuaternar, la nivelele 70% ZrO_2 respectiv 35% ZrO_2, s-au trasat curbele de egală porozitate și egală contracție la 1650°C. În zona subsistemelor II, III, IV sînt mase

Scanned with OKEN Scanner

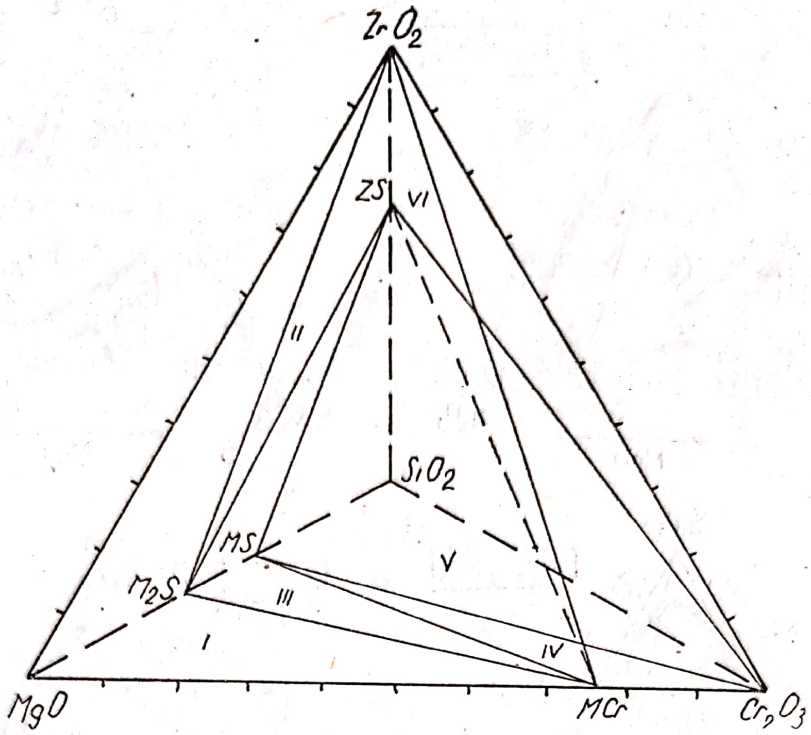


Fig. 5.171. Relaţiile de echilibre termice în sistemul $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Solacolu, Keul Mariane [245].
I — $MgO-M_2S-MCr-ZrO_2$; II — $M_2S-MCr-ZS-ZrO_2$;
III — $MS-M_2S-MCr-ZS$; IV — $MS-MCr-Cr_2O_3-ZS$;
V — $MS-SiO_2-Cr_2O_3-ZS$; VI — $MCr-Cr_2O_3-ZS-ZrO_2$.

care se topesc la această temperatură şi care nu prezintă interes pentru refractare. Superrefractarele zirconice cromomagnezitice se situează în subsistemele I şi V. Tipurile de superrefractare zirconice cromomagnezitice:

- Superrefractarele zirconice cromomagnezitice spinelomagnezitice în subsistemul I: $MgO-M_2S-MCr-ZrO_2$;
- Superrefractarele zirconice cromomagnezitic spinelocromitice în subsistemul V: $MCr-Cr_2O_3-ZS-ZrO_2$.

5.12.6. SISTEMUL ZrO_2-ThO_2

Prin adaosuri de alţi oxizi refractari se pot realiza refractarităţi mult mai ridicate decît ale ZrO_2. Ca exemplu, se dă în diagramă sistemul ZrO_2-ThO_2 (fig. 5.173) [246]. Este un sistem binar cu izomorfie completă, prezentînd particularitatea unui dezamestec pronunţat în stare solidă. ThO_2 însoţeşte uneori minereurile de zirconiu. Trebuie însă avut în vedere că toriul avînd proprietăţi radioactive, provoacă fenomene de descompunere a reţelei cristaline a zirconiului.

5.12.7. SISTEMUL $CaO-P_2O_5$

Fosfaţii de calciu sînt întrebuinţaţi în ceramică atît ca fondanţi cît şi ca mineralizatori. În cadrul acestui sistem apar şase fosfaţi de calciu (fig. 5.174) [247, 248]:

$CaO \cdot 2P_2O_5$, compus cu topire congruentă la temperatură joasă;

Scanned with OKEN Scanner

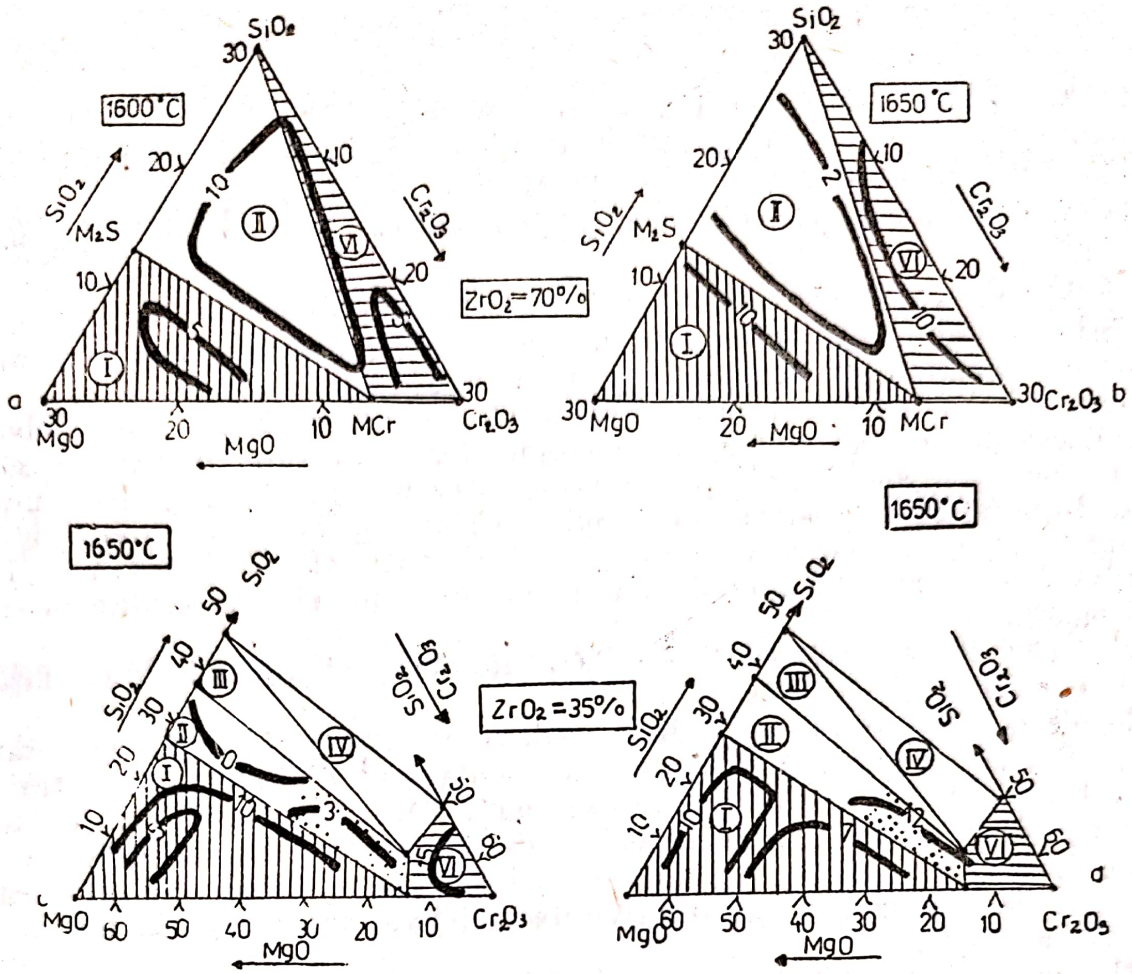


Fig. 5.172. Locul superrefractarelor zirconice cromo-magnezitice în sistemul $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$. Solacolu, Keul Mariane [245]. a) curbe de egală porozitate, secțiunea 70% ZrO_2; b) curbe de egală contracție, secțiunea 70% ZrO_2; I — $MgO-M_2S-MCr-ZrO_2$; II — $M_2S-MCr-ZS-ZrO_2$; VI — $MCr-Cr_2O_3-ZS-ZrO_2$; c) curbe de egală porozitate, secțiune 35% ZrO_2; d) curbe de egală contracție, secțiunea 35% ZrO_2; I — $MgO-M_2S-MCr-ZrO_2$; II — $M_2S-MCr-ZS-ZrO_2$; III — $M_2S-MS-MCr-ZS$; IV — $MS-MCr-Cr_2O_3-ZS$; VI — $MCr-Cr_2O_3-ZS-ZrO_2$.

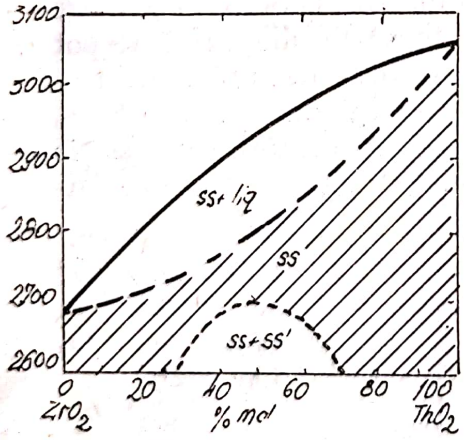


Fig. 5.173. Sistemul ZrO_2-ThO_2. Ruff, Ebert, Woitinek [246].

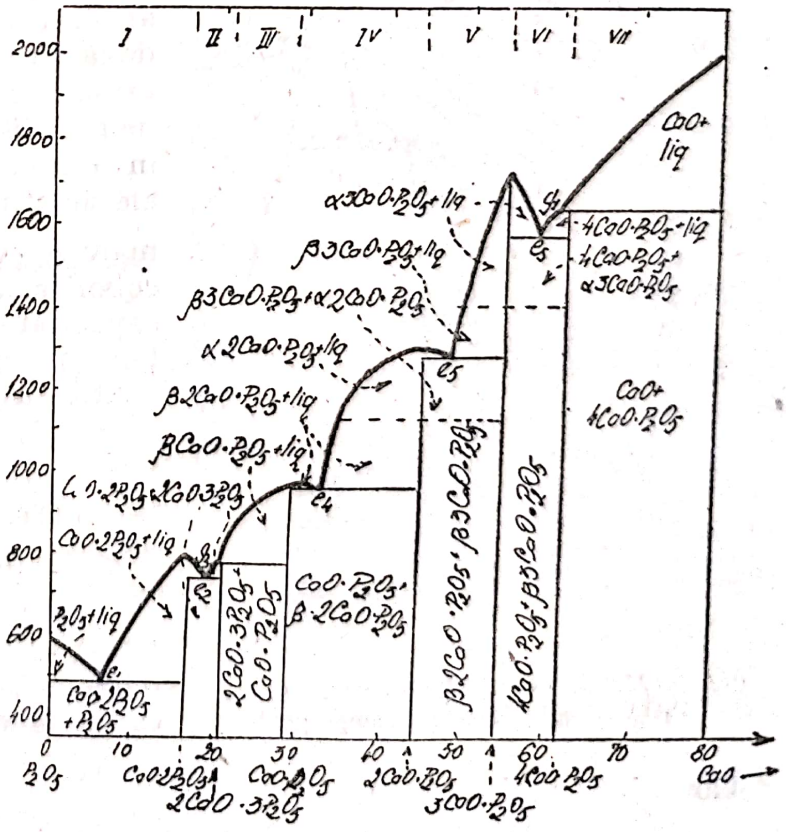


Fig. 5.174. Sistemul $CaO-P_2O_5$. Tromel [247]; Hill, Faust, Reynolds [248].

Scanned with OKEN Scanner

$2CaO \cdot 3P_2O_5$, compus cu topire incongruentă;
$CaO \cdot P_2O_5$, compus congruent la temperatură joasă sub 1000 °C;
$2CaO \cdot P_2O_5$, compus congruent, ce prezintă 2 stări polimorfe;
$3CaO \cdot P_2O_5$, compus congruent la temperaturi peste 1600 °C, prezintă 2 stări polimorfe;
$4CaO \cdot P_2O_5$, compus incongruent la temperatură înaltă.

Sistemul $CaO—P_2O_5$ se împarte în şapte subsisteme binare, fiecare ascultînd de cîte un eutectic binar sau un peritectic binar.

Este de remarcat că topiturile acide au temperaturile de topire coborîte, pe cînd cele bazice au temperaturi de topire foarte ridicate. Eutecticul cel mai scăzut este $e_1 \simeq 500$ °C, corespunzînd amestecurilor acide din subsistemul I. Aceste topituri cu temperatură de topire scăzută demonstrează rolul puternic fondant al P_2O_5 în masele ceramice, smalţuri, sticle etc. Se observă că P_2O_5, substituind SiO_2, este un f o n d a n t a c i d care nu schimbă aciditatea sticlelor şi emailurilor.

Sistemul $2CaO \cdot SiO_2 — 3CaO \cdot P_2O_5$. Rolul mineralizant al P_2O_5 faţă de silicaţi este deosebit de important.

Pe de o parte, fiind un fondant acid, contribuie la coborîrea temperaturii de topire a fazei lichide, fără a-i modifica aciditatea; din astfel de topituri „de titru echivalent", faza de cristalizare primară, alăcătuită din silicaţi, se depune în condiţii de echilibru termic echivalent dar la temperatură mai coborîtă.

Pe de altă parte, dă loc la fenomene de izomorfie cu silicaţii, cu repercusiuni importante în ceea ce priveşte reactivitatea reţelelor, transformările lor sau stabilizarea acestora.

Un exemplu deosebit de interesant, care dă o justă imagine asupra complexităţii acestor fenomene, îl furnizează sistemul $2CaO \cdot SiO_2 — 3CaO \cdot P_2O_5$ (fig. 5.175) [247, 249] care este un sistem binar cu izomorfie discontinuă la care ambii compuşi prezintă transformări polimorfe după tipul indicat în fig. 4.40 ($2CaO \cdot SiO_2$ are trei forme polimorfe şi $3CaO \cdot P_2O_5$ are două forme polimorfe.) Pe diagramă se pot urmări efectele produse de prezenţa izomorfă a $3CaO \cdot P_2O_5$ în reţeaua $2CaO \cdot SiO_2$, în ceea ce priveşte transformările polimorfe ale acestui compus. Punctele de transformare $\alpha—C_2S \overset{1450°C}{\rightleftharpoons} \beta—C_2S \overset{725°C}{\rightleftharpoons} \gamma—C_2S$ sînt coborîte, cu circa 800 °C. Se înţelege astfel capacitatea reactivă sporită a acestor reţele şi acţiunea de „stabilizator" a P_2O_5 pentru α—respectiv $\beta—2CaO \cdot SiO_2$.

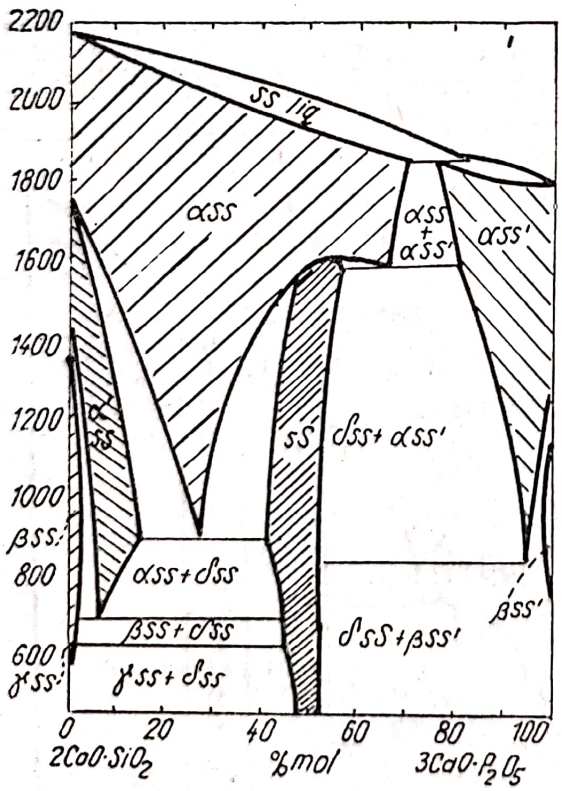


Fig. 5.175. Sistemul $2CaO \cdot SiO_2—3CaO \cdot P_2O_5$. Bredig [249]; Tromel [247].

5.12.8. SISTEME CU FLUORURI

Fluorura de calciu (CaF_2) şi criolitul ($3NaF \cdot AlF_3$) sînt fondanţi importanţi în tehnologia ceramicii, sticlei şi smalţurilor, ca şi în unele zguri metalurgice speciale.

Scanned with OKEN Scanner

5.12.8.1. *SISTEMUL CaF_2—Al_2O_3 ŞI SISTEMUL $3NaF \cdot AlF_3$—Al_2O_3* (fig. 5.176) [250] [251]

Sînt sisteme binare cu izomorfie discontinuă, cu cîte un eutectic de temperatură foarte joasă: în cazul CaF_2, eutecticul este la 1270°C, iar în sistemul cu criolit, la 940°C.

5.12.8.2. *SISTEMUL CaF_2—$3NaF \cdot AlF_3$—Al_2O_3* (fig. 5.177) [250]

Prezintă un eutectic ternar la 867°C, important pentru metalurgia electrolitică a aluminiului. Acţiunea simultană deosebit de fondantă a fluorurii de calciu şi a criolitului este astfel pusă în evidenţă.

5.12.8.3. *SISTEMUL CaF_2—$CaO \cdot SiO_2$ ŞI SISTEMUL CaF_2—CaO—$2CaO \cdot SiO_2$* (fig. 5.178

Pun în evidenţă acţiunea fondantă a fluorurii de calciu faţă de silicaţi. În cadrul sistemului binar CaF_2—$CaO \cdot SiO_2$ (fig. 5.178, a), eutecticul este la 1130°C iar la sistemul binar CaF_2—$2CaO \cdot SiO_2$ (fig. 5.178, b), la 1253°C.

5.12.8.4. *SISTEMUL TERNAR CaF_2—CaO—$2CaO \cdot SiO_2$* (fig. 5.178, b)

Prezintă interes pentru chimia cimentului portland, unde fluorura de calciu este folosită ca mineralizator. Eutecticul ternar al acestui sistem ($E_2 = 1230$°C) este cu 225°C mai scăzut decît peritecticele G_1 şi G_2, din sistemul CaO—$2CaO \cdot SiO_2$—$3CaO \cdot Al_2O_3$ (v. fig. 5.106). În ambele sisteme apare cîte un compartiment îngust de cristalizare primară a alitului $3CaO \cdot SiO_2$, cu deosebire că în cai

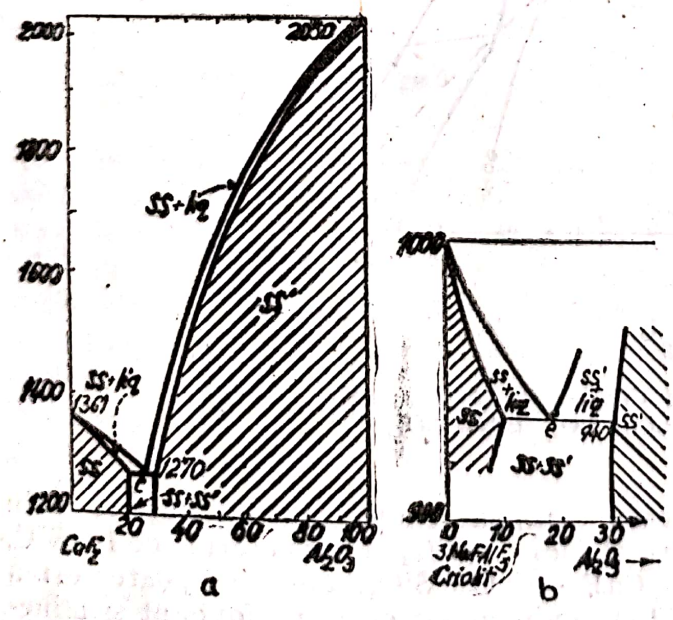


Fig. 5.176. Sistemele CaF_2—Al_2O_3 (a) şi $3NaF \cdot AlF_3$—Al_2O_3. Pascal [250]; Drossbach [251].

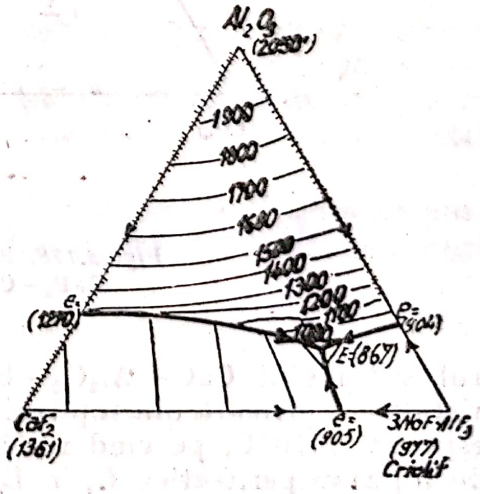


Fig. 5.177. Sistemul CaF_2—$3NaF \cdot AlF_3$—Al_2O_3. Pascal [250].

Scanned with OKEN Scanner

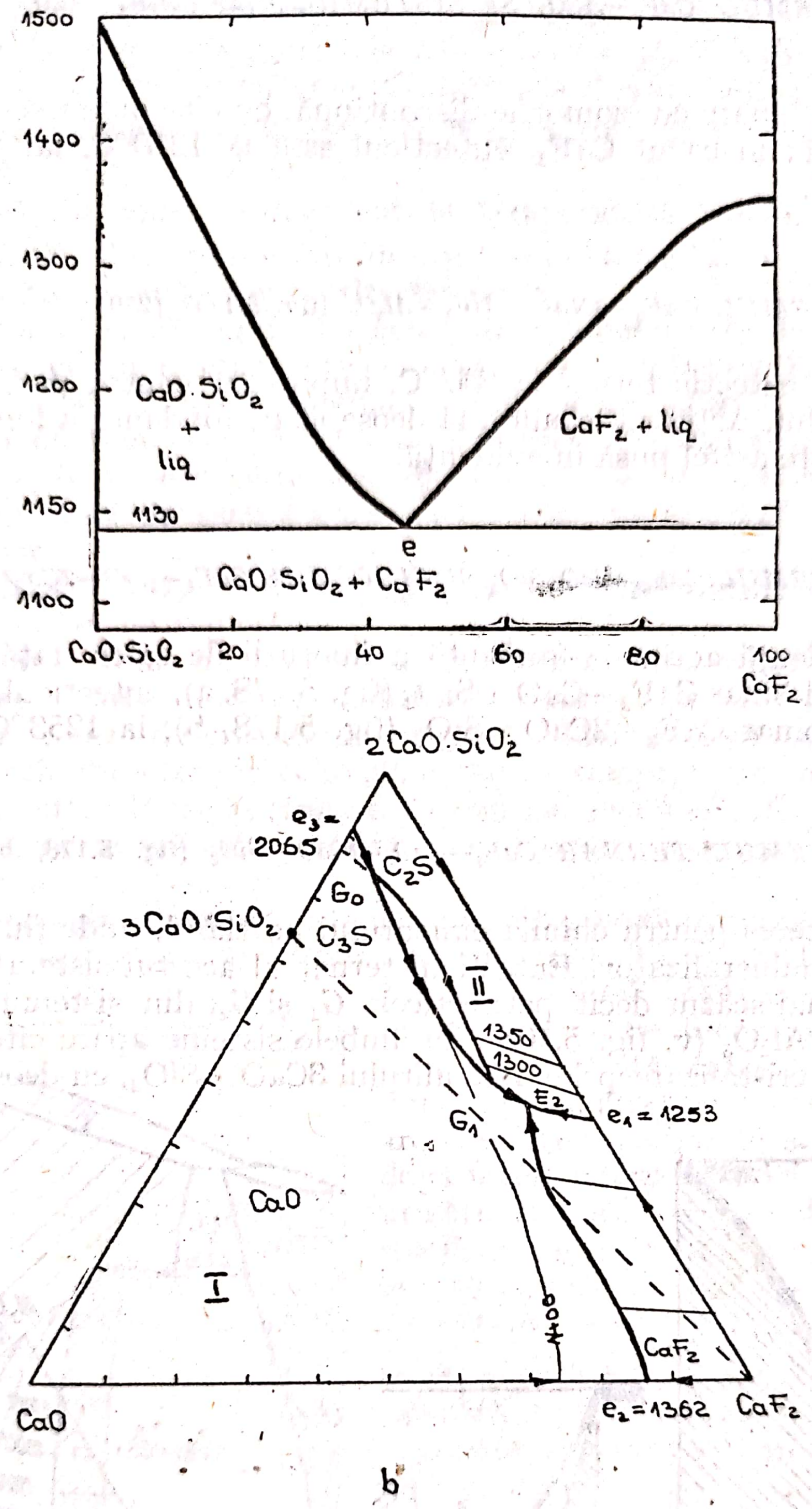


Fig. 5.178. Sistemele CaF_2—$CaO \cdot SiO_2$ (a) şi CaF_2—CaO—$2CaO \cdot SiO_2$. Eitel [252].

drul sistemului CaO—Al_2O_3—SiO_2 acest compus incongruent ia naştere prin cristalizare primară din topiturile peritecticelor G_1 şi G_2 la temperaturi de 1455 °C, respectiv 1470 °C, pe cînd în sistemul CaF_2—CaO—SiO_2, alitul se poate forma din topitura peritectică G_1 la 1250 °C. Este evident astfel, rolul fondant şi mineralizator al fluorurii de calciu la formarea alitului, componentul valoros al clincherului de ciment portland.

Scanned with OKEN Scanner

5.12.9. SISTEME DE BOROSILICAȚI

5.12.9.1. *SISTEMUL* $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$

Sistemul este studiat în porțiunea acidă; aici, în afara compușilor binari silicații de sodiu și boratii de sodiu a mai fost semnalat un compus ternar;

Borosilicatul de sodiu $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ este un compus care se obține foarte dificil din topituri (tratamente termice speciale și foarte îndelungate).

Relațiile de echilibru termic fazal sînt prezentate în diagrama din fig. 5.179 [221, 264]. În porțiunea studiată, sistemul se împarte în cinci subsisteme ternare:

Subsistemul I este un sistem ternar cu compus congruent în sistem binar și incongruent în topituri ternare ($Na_2O \cdot SiO_2$); îi corespunde peritecticul G_1, după tipul din fig. 4.59.

Subsistemul II este un sistem ternar elementar cu eutectic E_2 propriu.

Subsistemul III este un sistem ternar cu compus congruent în sistem binar și incongruent în topituri ternare ($Na_2O \cdot 2B_2O_3$); îi corespunde peritecticul G_3 (tipul fig. 4.59).

Subsistemele IV și V alcătuiesc un sistem ternar cu compus incongruent $Na_2O \cdot 3B_2O_3$ după tipul din fig. 4.54, ascultă de peritecticele G_4, respectiv G_5.

Topiturile de borosilicați sînt la temperaturi destul de joase. Sistemul prezintă interes pentru chimia sticlelor silico-boro-sodice și anume sticla pyrex, care are proprietăți remarcabile în ceea ce privește stabilitatea termică (coeficient de dilatație termică foarte scăzut) și stabilite la agresiunea chimică foarte bună, ceea ce o face indicată pentru sticlă de laborator, înlocuind sticla de silice. De asemenea, sticla vycor, care ca sticlă tehnică a căpătat utilizări importate. În detaliul fig. 5.179 sînt arătate domeniile de compoziție a acestor sticle în cadrul sistemului.

5.12.10. SISTEME DE CARBONAȚI

În chimia sticlelor, materia primă folosită ca fondant este un amestec de carbonați alcalini și alcalino-pămîntoși. Este interesant să fie semnalate unele sisteme de carbonați, cunoscuînd că aceștia dau topituri inițiale fondante, înainte ca CO_2 să se disocieze. Se formează așadar, faze lichide în care încep reacțiile cu ceilalți componenți silicioși solizi din amestec.

Din cauza dificultăților experimentale, cauzate de disocierea CO_2 nu au putut fi studiate suficient toate sistemele de carbonați. Se vor cita numai cîteva exemple din care se poate forma o orientare generală.

5.12.10.1. *SISTEMUL* $Na_2CO_3-LiCO_3$ [255]

În cadrul acestui sistem (fig. 5. 180) apare un compus chimic, carbonat dublu de sodiu și litiu $NaLiCO_3$ care se topește congruent la 514 °C. Sistemul se împarte în două subsisteme binare, cu două eutectice binare, la temperatura foarte joasă

Scanned with OKEN Scanner

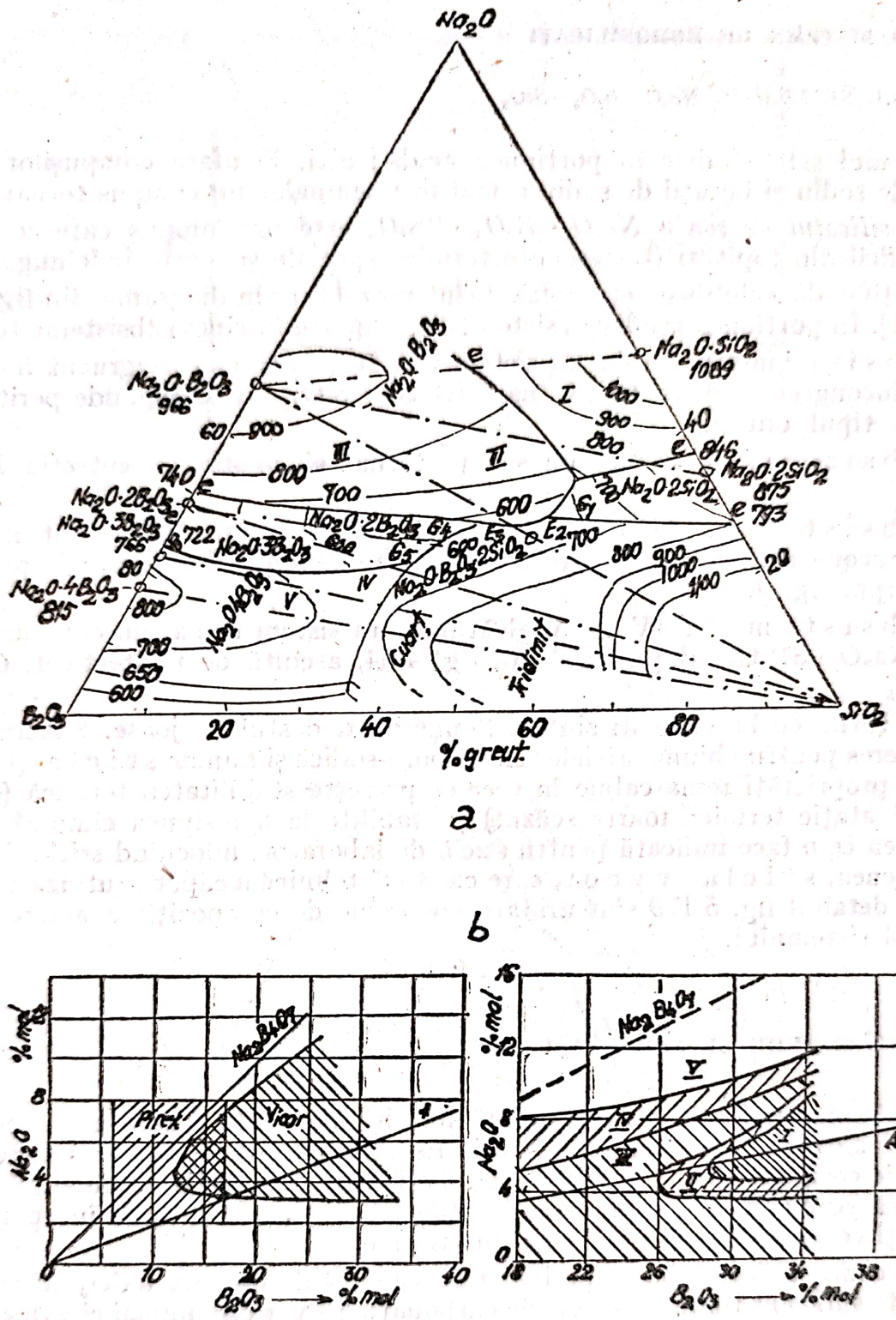


Fig. 5.179. Sistemul $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. Morey [253]; Kuhne, Skatula [254]. (a); Sticlele silico-loro-sodice (b); I — sticla opacă albă; II — foarte mată; III — mată; IV — puțin mată; V — transparentă.

510 °C. Astfel de topitură de carbonați alcalini la temperaturi joase sînt cunoscute în chimia analitică la dezagregările în topitură de carbonat de sodiu și potasiu, la analiza silicaților.

Scanned with OKEN Scanner

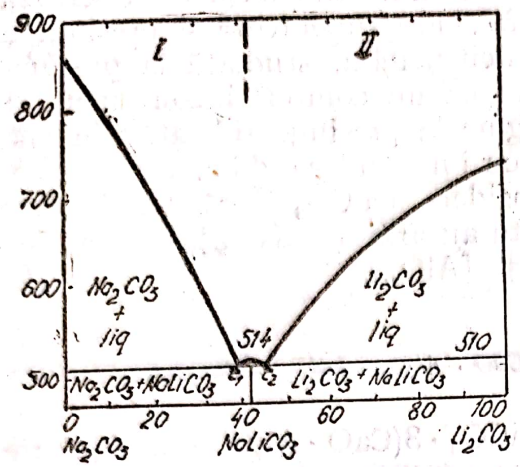


Fig. 5.180. Sistemul Na_2CO_3—Li_2CO_3. Eitel, Skaleks [255].

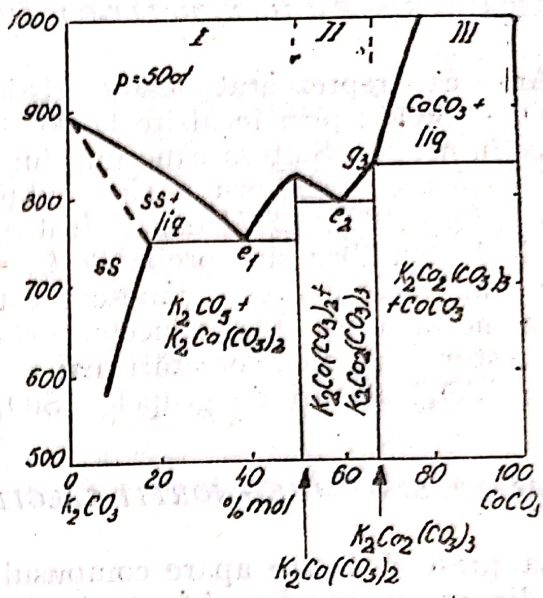


Fig. 5.181. Sistemul K_2CO_3—$CaCO_3$. Kroger, Illner, Glaeser [256].

5.12.10.2. *SISTEMUL K_2CO_3—$CaCO_3$*

Relațiile de echilibru ale acestui sistem (fig. 5.181) sînt studiate la o presiune de 50 at. În aceste condiții s-au identificat doi carbonați dubli de potasiu și calciu: $K_2Ca(CO_3)_2$, compus cu topire congruentă; $K_2Ca_2(CO_3)_3$, compus cu topire incongruentă.

Sistemul se împarte în trei subsisteme binare: eutecticele e_1 și e_2 au punctul de topire în jurul a 750 °C.

Topiturile de temperatură joasă care apar în sistemele de carbonați, înainte de disocierea CO_2, joacă un rol important în procesul fizico-chimic al topirii sticlelor în cuptoarele industriale. Ele constituie prima topitură, în care se elaborează reacțiile care urmează. La sticlele tehnice se consideră că inițial iau naștere carbonați dubli de tipul $Na_2Mg(CO_3)_2$ și $Na_2Ca(CO_3)_2$; primul este mai ușor fuzibil decît al doilea. Topiturile se încadrează în sistemul ternar de carbonați Na_2CO_3—$Na_2Mg(CO_3)_2$—$Na_2Ca(CO_3)_2$ al cărui eutectic ternar formează o topitură de temperatură joasă.

5.12.11. SISTEME DE COMPUȘI COMPLECȘI SILICAȚI-CARBONAȚI SILICAȚI-SULFAȚI. SINTEZE LA PRESIUNI RIDICATE

În natură se găsesc multe minerale sub formă complexă de silicați-carbonați ai metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase sau aluminosilicați-carbonați ai acestora. Aceste minerale au luat naștere prin procesele pneumatolitice, din reacția silicaților cu CO_2 la temperaturi și presiuni ridicate. Astfel sînt cancrinitele structural înrudite cu sodalitele; formula lor chimică derivă din cea a nefelinului $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, la care s-a adiționat Na_2O_3, $CaCO_3$, $CaSO_4$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

5.12.11.1. *SISTEMUL NEFELIT-CALCIT* ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaCO_3$)

Are ca reprezentat caracteristic **cancrinitul** $2CaCO_3 \cdot 3(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$; prin încălzire la 800—900°C mineralul natural eliberează CO_2 și trece în nefelin. Sinteza cancrinitului se face la temperatură și presiuni înalte. În diagrama de echilibru a sistemului calcit-nefelin, studiată la presiunea de 110 at (fig. 5.182), [257] cancrinitul apare ca un compus incongruent. Aceste condiții de echilibru sînt probabile în magme la presiune ridicată. În afară de cancrinitul calcic mai este cunoscut **cancrinitul sodic**, care formează o serie izomorfă cu primul. La început s-a considerat că CO_3 intră ca anion în structura acestor minerale; cercetări mai recente au arătat existența grupei de coordonare $[CO_4]$ alături de grupele $[SiO_4]$ și $[AlO_4]$.

5.12.11.2. *SISTEMUL ANORTIT-CALCIT* ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - CaCO_3$)

La presiuni înalte apare compusul $CaCO_3 \cdot 3(CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ care face parte din grupa **mejonitului**. Sinteza acestui compus s-a făcut la presiunea de 112 at și constituie un exemplu de asimilație a calcarelor în rocile eruptive în natură.

5.12.11.3. *SISTEMUL* $2CaO \cdot SiO_2 - CaCO_3$

Relațiile de echilibru ale acestui sistem la presiune de 120 at (fig. 5.183) [258], arată prezența compusului incongruent $CaCO_3 \cdot 2(2CaO \cdot SiO_2)$, cunoscut în natură ca mineralul **spurit** în rocile de contact metamorfic.

În natură, sînt numeroase exemplele de complecși silicați-carbonați. Aceștia sînt compuși care nu se formează în condiții de echilibru la presiune normală; lucrările de sinteze la temperaturi și presiuni ridicate au stabilit condițiile de formare a acestor compuși, ceea ce reprezintă un interes deosebit pentru geochimie.

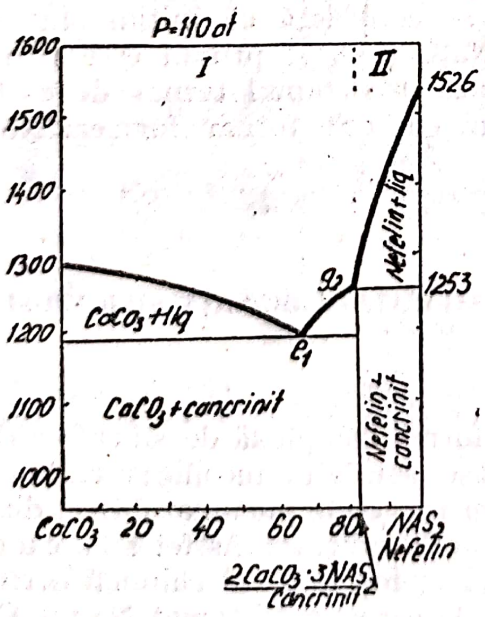


Fig. 5.182. Sistemul $CaCO_3$-nefelin. Eitel [257].

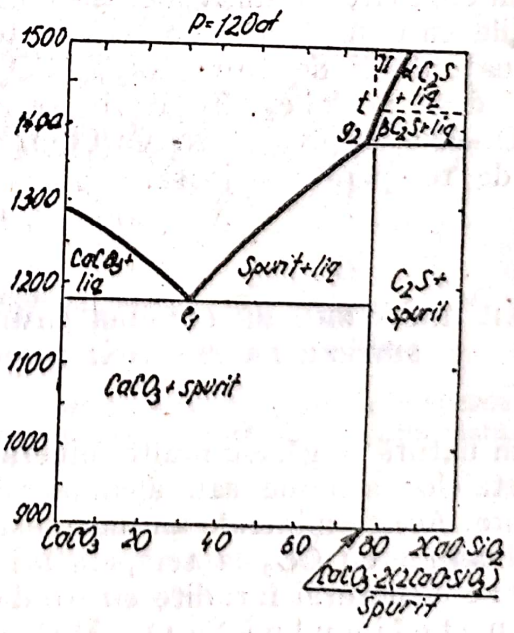


Fig. 5.183. Sistemul $CaCO_3$—$2CaO \cdot SiO_2$. Eitel [258].

Scanned with OKEN Scanner

5.13. *SISTEMELE OXIDICE HIDRATATE*

5.13.1. ECHILIBRELE SISTEMELOR OXIDICE HIDRATATE

Multe probleme în legătură cu formarea maselor oxidice hidratate atît în natură cît și în cazurile tehnice (de exemplu, întărirea cimentului), sînt determinate de echilibrele unor compuși, solizi cu soluțiile apoase aferente lor. Ca exemplu, se vor considera echilibrele unui sistem $A-B-H_2O$ care constituie un sistem ternar. În cazul compușilor oxidici, care, la temperatura ordinară au solubilitatea foarte mică, pentru a se putea urmări concentrațiile soluțiile (în g/l apă) în echilibru cu fazele solide, se reprezintă la o scară mărită numai vîrful H_2O, al sistemului, sub forma unei diagrame rectangulare. Pe abscisă se notează conținutul A g/l H_2O și pe ordonată se notează conținutul B g/l H_2O. Pe drepte radiale se notează rapoartele A : B corespunzînd compușilor binari.

5.13.1.1. *SISTEME CU COMPUȘI CU SOLUBILITATE CONGRUENTĂ*

Sistemul $A-B-H_2O$ (fig. 5.184) cuprinde doi compuși binari AB_1 și AB_2 care au solubilitate congruentă; abscisa reprezintă sistemul binar $A-H_2O$; ordonata este sistemul binar $B-H_2O$; dreptele radiale din origină reprezintă sistemele binare AB_1-H_2O și AB_2-H_2O. Punctele S_1', S_2, S_3 și S_4 reprezintă concentrația soluțiilor saturate în apă ale compușilor A, B, AB_1 și AB_2. Prin creșterea acestor concentrații, în sistem, stau în echilibru de fază; soluție saturată + fază solidă, formată din compușii A, respectiv B, respectiv AB_1 sau AB_2. Pe diagramă s-a trasat curba de saturare $S_1F_1S_3F_2S_4F_3S_2$. Diagrama a fost împărțită în compartimente, ducînd prin punctele F_1, F_2, F_3 paralele la dreptele convergente în origină care reprezintă sistemele $A-H_2O$, AB_1-H_2O, AB_2-H_2O și $B-H_2O$. Fiecare compartiment are notat faza solidă care stă în echilibru cu soluția saturată respectivă. Sînt compartimente în care o singură fază solidă stă în echilibru cu soluția saturată și alte compartimente în care două faze solide stau în echilibru cu soluția saturată.

Astfel, la o concentrație de a_1 și b_1, amestecul este definit prin punctul P_1 care cade în compartimentul fazei AB_2. Ducînd prin P_1 o paralelă la dreapta sistemului AB_2-H_2O se găsește punctul f_1, care reprezintă soluția saturată, care stă în echilibru cu faza solidă AB_2; la o concentrație a_2 și b_2, amestecul este definit prin punctul P_2 care este cuprins în compartimentul $B + AB_2$, ceea ce arată că la această concentrație cei doi compuși ($B + AB_2$) stau în echilibru cu soluția saturată F_3. Este de observat că soluția F_3, care stă în echilibru cu două faze solide, reprezintă un punct invariant, care are însemnătatea unui eutectic.

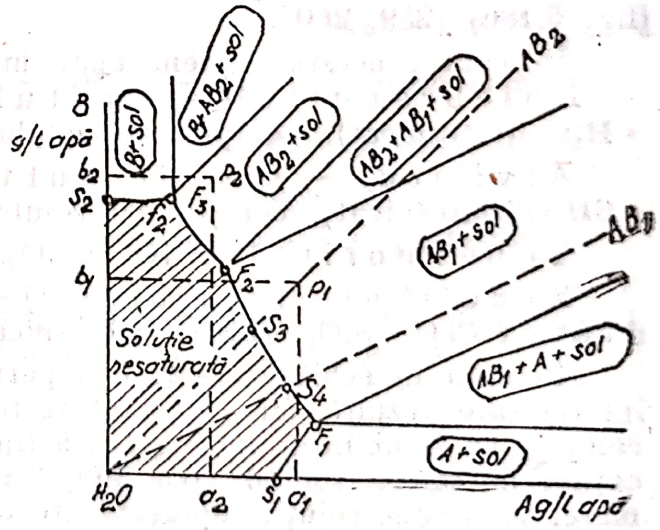


Fig. 5.184. Diagrama de dizolvare într-un sistem binar cu compuși congruenți.

Scanned with OKEN Scanner

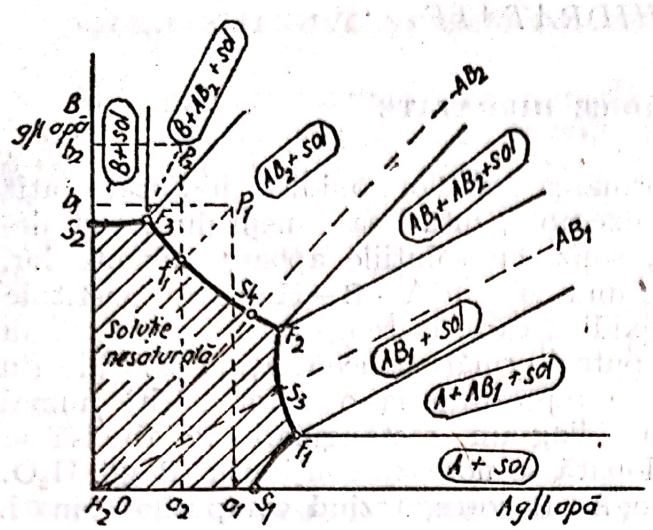


Fig. 5.185. Diagrama de dizolvare într-un sistem binar cu compuși incongruenți.

5.13.1.2. *SISTEME CU COMPUȘI CU SOLUBILITATE INCONGRUENTĂ*

Unii compuși au solubilitate incongruentă, adică se solubilizează descompunîndu-se. Ca exemplu, sistemul A—B—H_2O are doi compuși AB_1 și AB_2, dintre care compusul AB_1 are solubilitate congruentă și compusul AB_2 are solubilitate incongruentă (fig. 5.185). Se observă că dreapta, reprezentînd sistemul AB_1—H_2O, este cuprinsă în interiorul compartimentului AB_1 + soluție saturată, pe cînd dreapta reprezentînd sistemul AB_2—H_2O este în afara compartimentului AB_2 + soluție saturată. Astfel, la concentrația stoechiometrică a_1, b_1 corespunzînd compusului AB_2, poziția punctului P_1 arată echilibrul între AB_1 + soluție saturată; aceasta înseamnă că compusul AB_2 pune în libertate la dizolvare o parte din B care trece mai repede în soluție (S_3) după relația $AB_2 + H_2O \rightleftharpoons AB_1$ + sol. S_3, rămînînd AB_1 în echilibru cu soluția saturată. Pentru a obține pe AB_2 în echilibru în soluție saturată, este nevoie ca soluția să aibă o concentrație mai mare în B; astfel cînd amestecul este definit de punctul P_2, avînd concentrația $a_2 : b_2$, soluția f_2, cu concentrație mai mare în B, stă în echilibru cu AB_2.

5.13.2. SISTEMUL $CaO—SiO_2—H_2O$

Solubilitatea silicaților de calciu în apă la 20 °C este importantă pentru cunoașterea condițiilor de echilibru în care iau naștere silicații de calciu hidratați la priza cimentului portland. Sînt studiate echilibrele acestui sistem la +20 °C (fig. 5.186) [259, 260].

În cadrul acestui sistem apar următorii compuși:

Hilebranditul—silicatul dicalcic hidratat $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ (ortosilicat), compus cu solubilitate incongruentă.

Afwilitul — disilicatul tricalcic hidratat $3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$ (pirosilicat), compus cu solubilitate incongruentă.

Tobermoritul $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ ($CaO \cdot 1{,}2SiO_2 \cdot H_2O$).

Xenolitul (plombierit) — silicatul monocalcic hidratat $CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ (metasilicat), compus cu solubilitatea congruentă.

Relațiile de echilibru +20 °C împart sistemul în șase compartimente a căror interpretare rezultă din cele arătate teoretic în cazul discutat la sistemele cu compuși cu solubilitate incongruentă (fig. 5.185). În legătură cu hidratarea silicaților de calciu, solubilitatea SiO_2 fiind extrem de mică și solubilitatea CaO mare, se produc soluții suprasaturate de CaO. Din aceste soluții pot precipita cristale de $Ca(OH)_2$ alături de silicatul dicalcic hidratat $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, subsistemul VI.

Scanned with OKEN Scanner

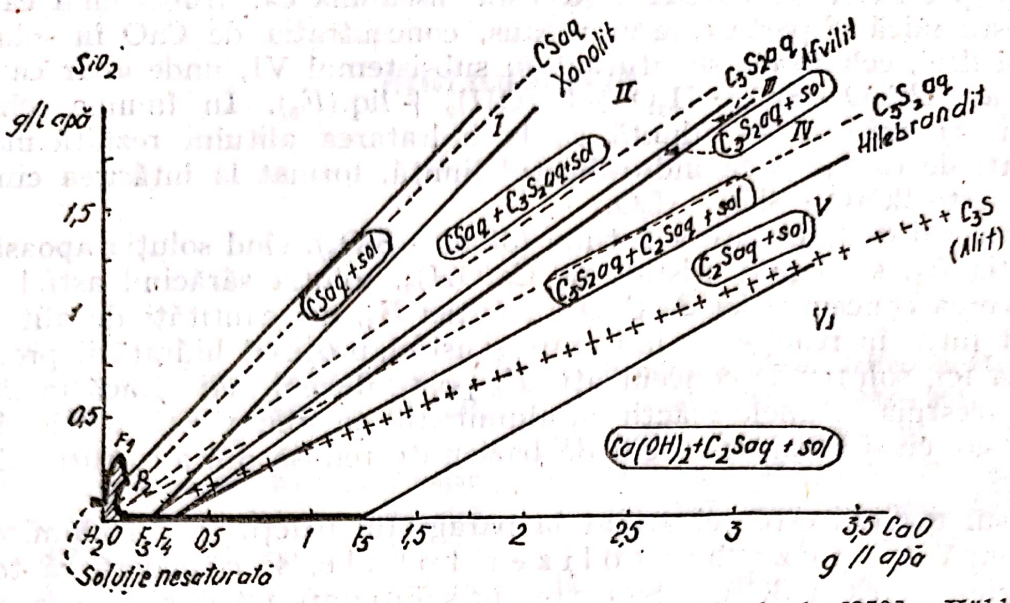


Fig. 5.186. Sistemul $CaO-SiO_2-H_2O$. Nacken, Mosebach [259]; Kühl, Mann [262].

Plecînd de la silicatul tricalcic (alitul), componentul principal al cimentului portland, prin hidratare se poate ajunge la diverse stadii de echilibru; dreapta care pleacă din origine către C_3S, așa cum se arată pe diagramă, străbate toate cele șase compartimente de unde rezultă că, în raport cu concentrația de CaO în soluție, se pot obține diferiți compuși de hidratare. Prin hidratare alitul cedează din rețeaua sa CaO, care trece în soluție după relațiile:

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + sol\ (F_2 - F_3) \quad \text{(subsistemul I)}$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + sol\ (F_3) \quad \text{(subsistemul II)}$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + sol\ (F_3 - F_4) \quad \text{(subsistemul III)}$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + sol\ (F_4) \quad \text{(subsistemul IV)}$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + sol\ (F_4 - F_5) \quad \text{(subsistemul V)}$$

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2 + sol\ (F_5) \quad \text{(subsistemul VI)}$$

Ceea ce determină echilibrul de reacție este concentrația în CaO a soluției, care variază de la $F_2-F_3-F_4-F_5$, concentrația acestor soluții se poate citi pe diagramă.

După concentrația de CaO din soluție pot lua naștere drept compuși de hidratare unii sau alții din acești hidrosilicați sau cîte doi împreună. Stabilirea formulei compusului de hidratare la întărirea cimentului portland a fost îndelung controversată, întrucît condițiile în care se făceau experiențele de hidratare de către diverșii cercetători erau diferite; este explicabil că, lucrîndu-se în anumite condiții, echilibrele de hidratare să apară la unii cercetători într-un fel sau altul și să se susțină că hidrosilicatul format este $CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$, sau $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ sau $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$. Trebuie însă să se țină seama că în condițiile normale de întărire a cimentului în beton, se recunosc totdeauna

Scanned with OKEN Scanner

la microscop cristale de $Ca(OH)_2$. Aceasta înseamnă că, atunci cînd cantitatea de apă este mică şi pasta este în repaus, concentraţia de CaO în soluţie este ridicată şi deci, echilibrele se situează în subsistemul VI, unde apar ca produşi de hidratare $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2 + liq\ (F_5)$. În lumina echilibrelor sistemului, trebuie să se admită că la hidratarea alitului rezultă mai mulţi hidrosilicaţi de calciu şi că hidrosilicatul limită, format la întărirea cimentului portland, este $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$.

În procesul de hidratare a alitului ($3CaO \cdot SiO_2$), cînd soluţia apoasă atinge concentraţia F_5, se depun cristale de $Ca(OH)_2$, soluţia sărăcind astfel în CaO. Prin reducerea concentraţiei de CaO a soluţiei F_5, noi cantităţi de alit ($3CaO \cdot SiO_2$) pot intra în reacţie de hidratare şi astfel, procesul hidratării progresează treptat. La fel, soluţia de concentraţie F_5 poate deveni mai săracă în CaO prin consumul acestuia în unele reacţii cu aluminaţii, cu silicea activă din adaosurile hidraulice sau cu silicaţii de calciu de bazicitate redusă din adaosurile de zgură metalurgică.

Procesul reacţiei este cel arătat la paragraful reacţii cristalochimice de hidratare. După ipoteza hidrolizei totale, se consideră că toţi ionii care alcătuiesc reţeaua $3CaO \cdot SiO_2$ trec în soluţie apoasă şi aici se formează şi cristalizează hidrosilicatul $2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + Ca(OH)_2 + liq\ F_5$. După ipoteza hidratării topochimice, se consideră că din reţeaua $3CaO \cdot SiO_2$ migrează topochimic un mol CaO în apă şi reţeaua adiţionează apa, luînd naştere în felul acesta hidrosilicaţi de calciu, sub formă de gel; prin pierderea apei, aceştia se întăresc ca o masă amorfă pietrificată. Ulterior, prin îmbătrînire, gelul de hidrosilicat de calciu are tendinţa să cristalizeze. Caracterul gelic al hidrosilicatului de calciu stă la baza teoriei coloidale a întăririi cimentului.

Ortosilicatul de calciu $2CaO \cdot SiO_2$ (belitul), în formă α şi β fiind mai puţin bazic decît $3CaO \cdot SiO_2$ (alitul), se hidratează mai puţin intens cu apa, întrucît reţeaua sa cedînd puţin CaO, nu se ating concentraţiile de $Ca(OH)_2$ necesare produsului normal de întărire. De aceea, ortosilicatul de calciu prezent în clincherul de ciment este un constituent cu proprietăţi lente de întărire, mult mai puţin activ decît silicatul tricalcic.

Din examinarea relaţiilor de echilibru reprezentat în diagramă (fig. 5.186) se vede că silicaţii de calciu cu bazicitate mică, ca zgura metalurgică, sînt meta sau ortosilicaţi de calciu. Aceştia se aşază în diagramă în subsistemele I, II sau III; relaţiile de echilibru la hidratare arată că stau în echilibru cu soluţiile saturate $F_2 - F_3$, care au o concentraţie redusă în calce. Concentraţia soluţiei poate creşte la F_5, numai prin adăugarea de var, sau în prezenţa $Ca(OH)_2$ pus în libertate la priza cimentului portland. În acest caz, echilibrele se deplasează către subsistemele V şi VI. Se ajunge la aceiaşi compuşi de hidratare ca şi în cazul cimentului portland, deşi în acest caz reacţia are loc prin adiţie de CaO:

$$CaO \cdot SiO_2 + nCa(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O + (CaOH)_2 + sol.\ F_5$$

Aceasta explică aşa-numitele „proprietăţi hidraulice latente" ale silicaţilor puţin bazici din zgură şi fenomenul de „activitate bazică" a acestora. Spre deosebire de ciment, zgura nu se întăreşte în contact cu apa, ci numai în prezenţa varului sau a unui material donator de calce (cum este clincherul de ciment portland), care creează condiţiile de echilibru pentru ca reacţia de mai sus să poată avea loc.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Kittel, C. — Introducere în fizica corpului solid. Editura tehnică, 1972, p. 37, 121, 137, 670—690.
2. Marcu, G., Brezeanu, M., Bâtcă, A., Bejan, C., Cătuneanu, R. — Chimie anorganică. Editura didactică şi pedagogică, 1981, p.204.
3. Bâtcă, A. — Chimie anorganică modernă în întrebări şi răspunsuri. Editura ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1981, p. 46, 63, 151.
4. Pauling, L. — The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, 1963, p. 97, 134, 310, 441.
5. Lazarev, A. — Zd. Nauka, 1968, p. 58.
6. Prianisnikov. A. — A V-a Conferinţă Starea Vitroasă, Leningrad, 1969.
7. Baltă, P., Baltă, E. — Introducere în chimia fizică a stării vitroase. Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1971, p. 27—65.
8. Eitel, W. — Silicate Science, vol. 2, Academic Press, 1965, p. 173, 205—207, 209, 308.
9. Bragg, W. L. — The structure of Silicates. Leipzig. 1930; Ztsch. f. Kristalog., 1930, p. 237.
10. Grüner, J. W, — Amer. Mineral., 1937, p. 855—869; Ztschr. f. Kristalog., 1933, p. 345—354.
11. Eitel, W. — Physikalische Chemie der Silikate, ed. II, Leipzig, 1941.
12. Laves, F. — Zeitsch. f. Kristalog., 1932, p. 1—14.
13. Tolliday, J. — Nature. 1958, p. 1012.
14. Corresn, C. W. — Geolog. Rundsch. 1938, p. 201—218.
15. Solacolu, S. — Chimia fizică a silicaţilor tehnici. Editura tehnică, Bucureşti, 1968, p. 48.
16. Hoffmann, U., Magdefrau, E. — Ztschr. f. Kristalog., 1937, p. 299—323.
17. Hendricks, St. B., Jefferson, M. E. — Amer. Mineral., 1938, p. 298—301.
18. Hoffmann, U., Bilke, W., — Koll. Ztsch., 1932, p. 297—304; 1934, p. 149—151, 351—357; Ann. d. Chem., 1934, p. 1—4; Koll. Ztsch., 1936, p. 238—251.
19. Mehmel, M. — Ber. D. Ker. am. Ges., 1938, p. 295—308; Zement, 1939, p. 45—49, 59—64, 75—80; Fort. d. Miner., 1939, p. 99.
20. Kerr, P. F. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1938, p. 267—286.
21. Neff, H. — Gründlagen und Anwendung der Röntgen feinstruktur Analyse, München, 1959, p. 405.
22. Schiehold, E. — Ergeber d. exakt Naturwiss, 1932, p. 352.
23. Mehmel, M. — Ztschr. f. Kristalog., 1935, p. 35—43.
24. Matossi, F., Bronder, O. — Ztsch. f. Phys., 1937, p. 1—17.
25. Bragg, W. L. — West. Ztsch. f. Kristalog., 1931, p. 352.
26. Non-crystaline solids — V. S. Fréchette — New-York. London. John Wiley & Sons. Inc. 1958, p. 415—435, 390—405.
27. Burgers, M. — Proc. Konink. Ned. Akad. Wetenschap., 1939, p. 293; Proc. Phys. Soc., London, 1940, p. 23.
28. Correns, C. W., Engelhardt, W. — Naturwiss, 1938, p. 137; Chemie d. Erde, 1938, p. 1—22.
29. Slawson, Ch. B. — Amer. Mineral., 1925, p, 305—331.
30. Gaubert, P. — Compt. rend., 1930, p. 802—809; Bull. Soc. Franc. Mineral, 1929, p. 14—42, 121—138, 162—194.
31. Hoffmann, U. — Koll. Ztsch., 1939, p. p. 32; Noll, W. — Ber. Kerma. Ges. 1938, p. 189.
32. Böttcher, M. — Diss., Dresden, 1908.

Scanned with OKEN Scanner

33. Neubert, K. — Diss., Dresden, 1913.
34. Bowen, N. L. — Ztschr. f. anorg. Chem., 1914, p. 47.
35. Ferguson, J. B., Buddington, A. F. — Amer. Journ. of Sci., 1920, p. 131—140.
36. Reinders, J. W. — Ztsch. f. Phys. Chem., 1889, p. 534.
37. Lillie, R. H., — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1931, p. 502; id. 1933, p. 619.
38. Tammann, G. — Gött. Ges. Wiss,. 1928, p. 457—464; id. 1937, p. 92—105.
39. Evstropiev, R. S., Toropov, N. A. — Himia kremnia i fiziceskaia himia silikatov, Moskva, Gosudarstvennoe izdatelstvo, literaturî, 1950.
40. Salamang. H., Stosser, K — Glastechn., ber., 1930, p. 463—482.
41. Hinz, W. — Silikate, Berlin, 1963, p. 95.
42. Peters, C. G., Cragoe, C. H. — Sci. Pop. U. S. Bur. Stand., 1920, p. 449—487.
43. Berger, E., Klemm, A. — Glastech. Ber., 1928, p. 405—417.
44. Lebedev, A., Stojarov, A. V., Evstropiev, D. S., Toropov, N. A. — Himia kremnia i fiziceskaia himia silikatov, Moskva, Gosudarstvennoe izdatelstvo literaturî, 1950.
45. Salmang, H., Lerch, W. — Sprechsaal, 1932, p. 985; Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., 1931, p. 235—240.
46. Dinu Maria Monica *Structura lichidelor* Referat doctorat, Bucureşti, 1977.
47. Vîlcu, R. — Termodinamica chimică, Bucureşti, Editura Tehnică, 1971, p. 192, 396, 398, 516.
48. Eyring, H., Ree, T., Hirai, N. — Proc. Natl. Acad. Sci., 1958, p. 44, 683.
49. Eyring, H., Harchi, R. P. — Journ. Chem. Educ., 1963, p. 40, 562.
50. Ree, T. S., Eyring, H. — Lourn. Chem. Phys., 1964, p. 41, 524; 1964, p. 66, 221.
51. Eyring, H., Henderson, D., Stover, B., Eyring, E. — Statistical Mechanics and Dynamics — New York, 1964, cap. 16.
52. Rowlinson, J. S., Curtiss, C. F. — Journ. Chem. Phys., 1951, p. 19.
53. Barker, J. A. — Australian Journ. Chem., 1960, p. 13.
54. Buchler, R. J. şi alţii — Journ. Chem. Phys., 1951, p. 19.
55. Masson, C. R. — Nature, 1960, p. 217.
56. Wertheim, M. S. — Phys. Rev. Letters, 1963, p. 10, 321.
57. Wood, W. W., Jacobson, J. D. — Journal Chem., Phys., 1957, p. (27) 1207.
58. Wertheim, M. S. — Journ. Math. Phys., 1964, p. 51, 643.
59. Wertheim, M. S. — Journ. Math. Phys., 1967, p. 8, 927.
60. Thiele, E. — Journ. Chem. Phys., 1963, p. 39, 477.
61. Percurs, J. K., Yevick, G. J. — Phys. Rev., 1958, p. 1, 110.
62. Percus, J. K. — Phys. Rev. Letters, 1962, p. 8, 642.
63. Baxter, J. R. — Journ. Chem. Phys., 1964, p. 41, 553.
64. Baxter, J. R. — Phys. Rev., 1967, p. 154, 170.
65. Alder, B. J., Wainwright. T. W. — Journ. Chem. Phys., 1957, p. 27, 1208.
66. Kirkwood, J. G. — Journ. Chem. Phys., 1950, p. 18, 380.
67. Frenkel, J. — Kinetic Theory of Liquids, Oxford, 1946.
68. Zarzycki, J., Naudin, F. — Phys. Chem. Glasses, 1967, 8.1; 11—18.
69. Bernal, J. D. — Nature, 1959, (41).
70. Stewart, G. W. — Amer. Journ. Phys., 1944, (12).
71. Weyl, W., Marboe, E. — The Constitution of Glass, Vol. I, II, New-York, 1962, 1964.
72. Pant. A., Cruickshank, D. — J. Chem. Soc., 1961, 5486, Acta Cryst. 1968, p. 13—19.
73. McKinnis, C., Sutton, J. — Fourn. Amer. Cerma. Soc., 1959, p. 194—199, 250—253.
74. P. Baltă, Baltă, E., Ceauşescu, V. — Journ. of Non-Cryst. Solids, 10/1076.
75. Gaskel, R. D. — Met. Trans., 1973, (4).
76. Baltă, P., Baltă E. — Rev. Roumanie de Chemie 16, 10, 1971.
77. Pretnar, B. — Der Bunsenges Phys. Chem. 72 (1968) 73.
78. Kapoor, M. L. — Arch. Eisenhütte, 1974, (45).
79. Boyer, A. J., Fray, D. J. — Phys. Chem. Glasses, 8—1967.
80. Baltă, A., Radu, D. Rev. Roum. de Chimie, 22, 1977.
81. Thiele, E. — Journ. Chem. Phys., 39, 477 (1963).
82. Zachariasen, W. H. — Phys. Rev., 1932, p. 185; Journ. Amer. Chem. Soc., 1932, p. 3841; Glas. Techn. Ber., 1933, p. 120;

Scanned with OKEN Scanner

v. Büssem, W., Weyl, W. — Naturwiss, 1936, p. 328.
83. Warren, B. E. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1934, p. 249—254; Ztsch. f. Kristalog., 1933, p. 349—358; Phys. Rev., 1934, p. 657—661; Journ. Amer. Ceram. Soc., 1935, p. 269—276.
84. Tilton. W. — Journ. Rev. Nat. Bur. Stand. 59, (1957), 119.
85. Robinson, H. — Journ Phys. Chem. Sciences, 2 (1965), 209.
86. Endell, K., Müllensiefen, W — Metall und Erz., 1933, p. 425; Stahl und Eisen, 1939, p. 677.
87. Lungu, St. — Comunicările Academiei RPR, II, 3—4, 1952.
88. Douglas, R. — Journ. Soc. Glas. Technol., 1949, p. 138.
89. Cox, H., Kirby, J. — Journ. Sci. Glass. Technol., 1947, p. 141.
90. Lewis, C. We — Non-Cryst. Solids, 20 (1976), 15—2.4.
91. Masson, C. R. — Chem. Metalurgy of Grau and Steel (1973).
92. Gaskel, D. R. — Met. Trans. (1973).
93. Tammann, G. — Kristallisieren und Schmelzen, Lzipzig, 1903; Die Aggregatzustände, Leipig, 1925; Ztschr. f. Electroschen., 1904, p. 532—538; Nachr. Göitng. Ges. Wiss., 1928, p. 457; Ztschr, anorg, u. allg. Chem., 1914, p. 248—252; id., 1931, p. 57—73; id., 1935, p. 265—272; Sprechsaal, 1937.
94. Liebisch, T. — Ber. d. Berlin Akad. Wiss., 1910, p. 350—364; v. Calliere — Bull. Soc. Franc. Nin., 1936, p. 163—326.
95. Nacken, R. — Jahrb. N. f. Mineral, 1915, p. 133—164.
96. Goranson, R. W., Kracek, F. C. — Journ. Phys. Chem., 1932, p. 913.
97. Tammann, G. — Lehrbuch der heterogennen Gleichgewichte, 1924.
98. Bachuis, R, W., — Roozeboom — Die heterogene Gleichgewichte, Braunschweig, 1904.
99. Tammann, G. — Ztschr. anorg. Chem., 1915, p. 263.
100. Bocke, H. — Grund. d. Phys. Chem. Petrografie, 1915.
101. Vogt, H. — Viedensk. Selsk. Schrift. Mat. Nat., 1908, p. 67.
102. Filipovici, V. N., Dmitriev, D.D. — Likvaţionnîe iavlenia v steclah, izdatelstvo Nauka, 1969, (11—21).
103. Cahn, J. W., Charles, J. R. — Phys. Chem. Glasses, 6, 1965, p. 181—191.
104. Mc. Currie, R. A., Douglas, R. W. — Phys. Chem. Glasses, 1967, 8, p. 132—139.
105. Charles, R. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1966, p. 55.
106. Chart, T. C., Counsell, J. F., — Jones, G. P., Slough, W, Spencer, P. J. — International Metallurgical Reviews, 1975, 20, p. 57.
107. Chiotti, P., Simmons, M. F., Katteley, J. A. — USAEC Ames Laboratory, Contribution No. 2552, 1968.
108. Kaufman, L., Nesor, H. — Ztschr. Metalik., 1973, 64, p. 249.
109. Kaufman, L., Nesor, H. — In: R. I. Joffee, H. Burte, editors, Titanium science and technology, Plenum Press, New-York, 1973, vol. 2, p. 773.
110. Kaufman, L. Nesor, H. — Annual Rev. Materials Science, 1973, 3, 1.
111. Rao, Y. — In: A. M. Alper, editor, Phase Diagrams, Academic Press, New-York and London, 1970, vol. I, 1.
112. Darken, L. S., Curry, R. W. — Physical chemistry of metals, Mc Graw Hill, New-York, 1953, 36.
113. Rastogi R. P. — Journ. Chem. Education, 1964, 41 (8), p. 443.
114. Brostow, W. — High Temperature Science, 1970, 6, 190.
115. Van Laar, J. J. — Ztschr. fl. Phys. Chem., 1908, 63, p. 216; idem, 1908, 64. p. 257.
116. Meijering, J. L. — Philips Research Reports, 1948, 3, p. 281; idem, 1950, 5. p. 333.
117. Lawson, A. W. — Thermodynamics in physical metalurgy, Amer. Soc. Metals, Cleveland, 1950, 85.
118. Reichelt, W. Gross, B. — Methoden zur Berechnung von Schmelzdiagrammen binärer Oxid Systeme, Institut für Kerntechnik der Technischen Universität, Berlin, 1965, Referat intern.
119. Prigogine, I., Defay, R. — Chemical Thermodynamics, Longmans Green Co., London, New-York, 1954.

Scanned with OKEN Scanner

120. Malinovsky, M., Kostenka, J., Galova, M. — Cool. Czecht. Chem. Commun, 1973, 38 (10), p. 2823.
121. Kaufman, L., Bernstein, H. — Computer Calculation of phase diagrams, Academic Press, New-York and London, 1970.
122. Kaufman, L., Bernstein, H. — A. M. Alper, editor, Phase diagrams, Academic Press, New-York — London, 1970, vol. I, 45.
123. Barron, L. Y. — Amer. Mineralogist., 1973, 57 (5—6), p. 809.
124. Fenner, N. — Amer. J. Sci., 1913, p. 331; Z. Anorg. Allg. Chem., 1914, p. 133.
125. Le Chatelier, H. — Compt. rend., 1889, p. 1046; Bull. Soc. miner. Franc., 1890, p. 128.
126. Rinne F., Kolb, R. N. — N. Jahrb. f. Miner., 1910, p. 146.
127. Flörke, O. — Berichte Deutsch. Keram. Ges., 1957, p. 343.
128. McDowell, J. S. — Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng., 1917, p. 7.
129. Rooymans, C. — Berichte Deutsch. Keram. Ges., 1964, p. 52.
130. Endell, K., Pfeiffer, E. — Berichte Ver. Deut. Eisenhütten, 1926, p. 2; Glastech. Berichte, 1926, p. 27.
131. Evstropiev, K. S., Toropov, N. A. — Himia Kremnia i fiziceskaia himia silicatov, Moskva, Gosudarstvennoe izdatelstvo literaturî po stroitelnîm materialam, 1950.
132. Besborodov, M. A., Kurbankin, — v. Evstropiev, Toropov 39.
133. Galahov, P., Toropov, N. — v. Evstropiev, Toropov 39.
134. Rankin, G. A., Merwin, H. E. — Journ. Amer. Chem. Soc., 1916, p. 571.
135. Bowen, N. L., Schraier, J. F. — Amer. Journ, Sci., 1935, p. 153.
136. McIntosh, A. B., Rait, J. R., Ilay, R. — Journ. Roy. Techn. Coll. Glasgow, 1937, p. 72.
137. Rankin, H. A., Wrigth, F. E., — Amer. Journ. Sci., 1915, p. 11, 52; Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., 1915, p. 327.
138. Wisnyi — Diss. Abstr., 1955, p. 2498.
139. Rankin, G. A., Merwin, H. E. — Ztschr. anorg. allg. Chemie, 1916, p. 309.
140. Sosman, R. B., Merwin, H. E. — Journ. Wash. Acad. Sci., 1916, p. 534.
141. Swayze, M. A. — Amer. Journ. Sci., 1946, p. 10; v. Toropov, Sizakov — Tement, Moscau, 1937, p. 28.
142. Newkirk, T., Twaite, R. — Zement, Kalk, Gips, 1961, p. 115.
143. Bunting, E. N., — Journ. Research. Nat. Bur. Standards, 1931, p. 948.
144. Ford, F. W., Rees. J. W. White — Journ. Trans. Beit. Ceram. Soc., 1948, p. 207, 417; id. 1949, p. 291; v. Vasenin, F. — — Journ. priklad. himii, 1939, p. 651; id. 1948, p. 429.
145. Kracek, F. C. — Journ. Phys, Chem., 1930, p. 2645.
146. Mazzetti, C., Carl, F. — Gaz. Chim. Ital., 1926, p. 23.
147. Kracek, F. C. — Jour. Phys. Chem., 1930, p. 1583; Journ. Amer Chem. Soc., 1939, p. 2869.
148. Morey, C. W., Merwin, H. L. — Journ. Amer. Chem. Soc., 1936, p. 2252.
149. Preston, E. — Journ. Soc. Glas. Technol., 1938, p. 45, id. 1939, p. 367.
150. Heidtkamp, G. — Glastechn. Ber., 1936, p. 94.
151. Ponomarev, J. F. — Ztschr. f. anorg. Chem., 1914, p. 383—392.
152. Botwinkin, O. K., — v. Evstropiev şi Toropov 39.
153. Turner, W. E. — Journ. Soc. Glas. Technol., 1934, p. 143; Journ. Amer. Ceram. Soc., 1934, p. 26; Glastech, Ber., 1934, p. 409.
154. Kracek, F. C., Bowen, N. L., Morey, C. W. — Journ. Phys. Chem., 1937, p. 1188.
155. Kracek, F. C. — Journ. Phys. Chem., 1932, p. 2538.
156. Bowen, N. L., Schairer, J. F. — Journ. Amer. Sci., 1935, p. 163.
157. Bowen, N. L., Anderson, O. — Journ. Amer. Sci., 1914, p. 488.
158. Greig, J. W. — Journ Amer. Sci., 1927, p. 133.
159. Bredig, A. J. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1950, p. 188.
160. Spangenberg, K. — Tonind. Ztg., 1951, p. 378.
161. Olschanski. I. — Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1951, p. 93.
162. Carlson, E. T. — Journ. Research. Nat. Bur. Standards, 1932, p. 830.
163. Escola, P. — Journ. Amer. Sci., 1922, p. 336.

Scanned with OKEN Scanner

164. Greig, J. W. — Journ. Amer. Sci., 1927, p. 19.
165. Kracek. F. C. — Journ. Amer. Chem. Soc., 1930, p. 1440.
166. Osborn, E. F. — Journ. Amer. Ceram. 1943, p. 322.
167. Bowen, N. L. — Journ Amer. Sci., 1914, p. 217.
168. Bowen, N. L., Schairer, J. F. — Journ. Amer. Sci., 1932, p. 200.
169. Muan, A. — Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Engng., 1955, p. 965.
170. White, J., Howat, D., Hay, R. — Journ. Roy. Tech. Coll. Glasgow, 1933, p. 36, p. 239.
171. Bunting, E. N. — Journ. Nat. Bur. Standards, 1930, p. 134; Journ. Amer. Ceram. Soc., 1930, p. 8.
172. Geller, R. F., Creamer, A. S., Bunting, E. N. — Journ. Nat. Bur. Standards, 1934, p. 237.
173. Geller, R. F., Bunting, E. N. — Journ. Nat. Bur. Standards, 1937, p. 585.
174. Evstropiev, K. S., Konovalov, A. C. — v. Evstropiev, K. S., Toropov, N. A. 39.
175. Morey, G. W., Bowen, N. L. — Journ. Soc. Glass Technol., 1925, p. 232.
176. Morey, G. W., Kracek, F. C., Bowen, N. L. — Journ. Soc. Glass Technol., 1930, p. 158.
177. Dietzel, A. — Sprechsaal, 1927, p. 5—7; id., 1929, p. 28—36; id., 1933, p. 49—51, Disert. T. H. Karlsruhe, 1929.
178. Washburn, W. E., Shelton, G. R., Libman, E. E. — Phys, Rev., 121.
179. Keppeler, G., Ippach, H. — Sprechsaal, 1927, p. 239, 261, 281, 297. Journ. Soc. Glass. Technol., 1937. p. 415—427.
180. Bezvorodov, M. A. — v. Evstropiev, K. S., Toropov, N. A. 39.
181. Krakau, K. A., Mukin, E. J., Henrich, M. S. — A. N. S.S.S.R., 1937, p. 284.
182. Geller, R. F., Bunting, E. N. — Journ. Research. Nat. Bur. Standards, 1936, p. 283.
183. Skorniakov, N. M., Pospelov, B. A., Evstropiev, K. S. — v. Evstropiev, K. S., Toropov, N. A. 39.
184. Keppeler, G., Karmans, H. — Sprechsaal, 1926, p. 725, 747, 768; Glastechn. Ber. 1926/27, p. 213—222; Disert. Hannover, 1926.
185. Bowen, N. L., Schairer, J. F., Willems, H. W. — Journ. Amer. Sci. 1930, p. 419.
186. Bowen, N. L., Schairer, J. F. — Journ. Amer. Sci., 1935, p. 159—180.
187. Bowen, N. L., Schairer, J. F., Posnjak, E. — Journ. Amer. Sci., 1933, p. 204, 381.
188. Greig, J. W. — Journ. Amer. Sci., 1926, p. 1 — 26; Journ. Amer. eram. Soc., 1925, p. 465—484.
189. Bowen, N. L., Greig, J. W. — Journ. Amer. Sci., 1924, p. 242.
190. Endell, K., Hofmann, U., Wilm, D. — Ber. Deut. Keram. Ges., 1933, p. 434.
191. Neumann, B., Kober, S., Keppeler, G. — Sprechsaal, 1925, p. 614; id., 1926, p. 607; Disert. Berlin, 1937.
192. Solacolu, S., Zervudis, C. — Inst. Politehnic București, 1948 (lucrare nepublicată).
193. Le Chatelier, H. — Kieseläure und Silikate, Leipzifg, 1920.
194. Rinne, F. — Ztschr, f. Kristallog., 1924, p. 63.
195. Ross, Cl. S., Kerr, R. F. — U. S. Geol. Surv., 1931, p. 151—176; Journ. Amer. Amer. Ceram. Soc., 1930, p. 151—160; id., 1938, p. 267—286.
196. Noll, W. — Ber. Deut. Keram. Ges., 1938, p. 176—205.
197. Mehmel, M. — Ber. Deut. Keram. Ges., 1938, p. 295—308.
198. Correns, C. W. — Geolog. Rundsch., 1938, p. 201—218.
199. Greig, J. W., Barth, T. F. — Journ. Amer. Sci., 1938, p. 94.
200. Tilley, C. E. — Mineralog. u. Petrog. Mitr., 1933, p. 411—416.
201. Schairer, J. F., Bowen, N. L. — Journ. Amer. Sci., 1947, p. 196—201.
202. Schairer, J. F., Bowen, N. L. — Journ. Amer. Sci., 1938, p. 293.
203. Makinen, E. — Geol. Fören. Förhandl., 1917, p. 121—187; v. Vogt—Skrift, Norskl. Vidensk. Acad., 1926, p. 68—91.
204. Alling, H. L. — Journ. Geol., 1926. p. 591—611.
205. Bowen, N. L. — Journ. Amer. Sci., 1912, p. 569; id,. 1917, p. 115—132.
206. Schairer, J. F., Bowen, N. L. — Trans. Amer. Geophys. Union, 1935, p. 326.
207. Solacolu, S., Dinescu, R. — Bul. Soc. Française de Ceramique, 1961, nr. 53, p. 3.

Scanned with OKEN Scanner

208. Rankin, G. A., Merwin, H. E. — Journ. Amer. Sci., 1918, p. 322.
209. Greig, J. W. — Journ. Amer. Sci., 1927, p. 1—44.
210. Forster, W. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1950, p. 73.
211. Stone, R. L. — N. C. State. College. Raleygh.
212. Eitel, W. — Ztscr. f. Kristalog,. 1936, p. 175—188.
213. Welch, J., Gutt. W. — Zement, Kalk, Gips, 1961, p. 116.
214. Toropov, N., Galakov, E., Bondar, I. — Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., otdel Xim. Hauk, 1954, p. 756.
215. Solacolu, S., Dinescu, R. — lucrare citată în [15].
216. Osborn, E. F., Schairer, J. F. — Journ. Amer. Sci., 1941, p. 724—746; id., 1942, p. 761.
217. Andersen, O. — Journ, Amer. Sci., 1915, p. 407—454; N. Jahrb. f. Mineralog., 1916, p. 701.
218. Solacolu, S. — Zement, Kalk, Gips, 1958, p. 266.
219. Solacolu, S. — Ber. Deut. Keram. Ges., 1960, p. 266.
220. Lea, F. M., Parker, T. W. — Transact. Roy. Soc., 1934, A, p. 1—16.
221. Morey, W. — Journ. Soc. Glass. Techn., 1951, p. 270.
222. Kühl, H. — Zement Chemie Berlin, 1951, vol. II, p. 127.
223. Solacolu, S. — Zement, 1933, p. 17—22; 33—38; 114—117; 191—195; 250—254; 311—316; Disert. T. H. Berlin, 1932.
224. Solacolu, S. — Zement. 1936, p. 403—407; 419—422; Inst. Rom. Energ., 1937. p. 6—45.
225. Dyckerhoff, W. — Zement, 1924, p. 681; id., 1925, p. 3, 21, 60, 102, 140, 200, Disert. Frankfurt, 1925.
226. Dahl, L. A. — Rock. Prod., 1932, p. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12; Zement.
227. Solacolu, S. — Ber. Deut. Keram. Ges., 1957—5.
228. Solacolu, S., Dinescu, A. — Ber. Deut. Keram. Ges., 1957—7.
229. Taylor, W. C. — Journ. Research. Nat. Bur, Standards, 1942, p. 439.
230. Bowen, N. L., Schairer, J. F. — Journ. Amer. Sci., 1937, p. 7; isd., 1938, p. 289—309.
231. Bowen, N. L. — Journ. Amer. Sci., 1915, p. 164; Ritschr. f. anorg. Chem., 1913, p. 283—307.
232. Summer, W. K. — Journ. Geol., 1943, p. 508.
233. Spivak, J. — Journ. Geol., 1944, p. 26—45.
234. Greig, J. W., Barth, T. F. — Journ. Amer. Sci., 1938, p. 110.
235. Vogt, J. H. — Journ. Geol., 1931, p. 401—431; Ztschr. d. Geol. Ges., 1931, p. 193—214.
236. Barth, T. F. — Norsk. Geol. Tidsskr., 1938, p. 177—190.
237. Bowen, N. L. — Journ. Amer. Sci., 1915, p. 161—185; Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., 1915, p. 25—50; Journ. Geol., 1922, p. 117—198.
238. Schairer, J. F. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1942, p. 245.
239. Schairer, J. F. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1942, p. 252—263.
240. Burtnig, E. N. — Journ. Research. Nat. Bur. Standards, 1932, p. 286.
241. Ricker, W., Hummel, A. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1951, p. 34.
242. Geller, R. F., Yavorsky, P. J. — Journ. Research. Nat. Bur. Standards, 1945, p. 10.
243. Solacolu, S., Dinescu, R., Keul, M. — Rev. Roum. de Chimie, 1971, p. 519.
244. Solacolu, S., Keul, M. — Rev. Roum. de Chimie, 19, 1973.
245. Solacolu, S., Keul, M. — Rev. Roum. de Chimie, 19, 1973.
246. Ruff, O., Ebert, F., Woitinek, H. — Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 1929, p. 255.
247. Tromel, G. — Stahl u. Eisen, 1943, p. 21—30.
248. Hill, W. E., Faust, G. T., Reynolds, D. S. — Journ. Amer. Sci., 1944, p. 469.
249 Bredig, M. A., — Amer. Mineral., 1943, p. 600.
250. Pascal, P — Ztschr. Electrochem., 1913, p. 611—613.
251. Drossbach, P. — Ztschr. Elektrochem., 1935, p. 65.
252. Eitel, W. — Zement, 1938; Ztschr. f. angew. Mineral., 1938, p. 269—284.
253. Solacolu, S., Paul F. — Zement — Kalk — Gips — 2/1980. p. 91

Scanned with OKEN Scanner

254. Solacolu, S., Paul, F. — Teză de doctorat Bucureşti I.P.B, 1978
255. Eitel, W., Skaliks, W. — Ztschr. anorg. u. allg. Chem., 1929, p. 270.
256. Kroger, C., Illner, K., Glaeser, W. — Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 1943, p. 271.
257. Eitel, W. — Jahrb. N. f. Mineral., 1922, p. 45—61.
258. Eitel, W. — Jahrb. N. f. Mineral, 1924, p. 63—74.
259. Nacken, R., Mossebach, R. — Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., 1935, p. 161—173; Zement, 1935, p. 183—191; id., p. 214—217.
260. Allen, C., Snow, B., — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1955, p. 264.
261. Tarte, P. — Silic. Ind., 1959, p. 7.
262. Kühl, H., Mann, A. — Tonind. Ztg., 1934.
263. Wiegmann, J., Harte, H., Rücker, E. — Silikattech., 1958, p. 358.
264. Kühne, K., Skatulla, W. — Silikattechn., 1959, p. 105.

Scanned with OKEN Scanner

Prof. Dr. doc. ing. ŞERBAN SOLACOLU
REMEMORARE ŞTIINŢIFICĂ

Deşi epocala cercetare a lui G. Rankin şi F. Wright de la Laboratorul de Geofizică al Institutului Carnegie din Waschington, privind echilibrele termice ale sistemului ternar $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ a văzut lumina tiparului începînd din anul 1906 şi a fost terminată în anul 1915, (Am. Jour. Soc., 1915), totuşi, pînă în anul 1930 (după trecerea a 25—30 ani), ea nu a atras atenţia nici unui silicatist în scopul valorificării acestor cunoştinţe, referitor la cinetica reacţiilor de ardere a cimenturilor portland şi aluminoase, înaintea profesorului Şerban Solacolu.

CERCETĂRI DE CHIMIE FIZICĂ A CIMENTURILOR

În teza de doctorat, profesorul Solacolu a abordat pentru prima dată: „Aplicarea diagramei Rankin în tehnologia arderii cimentului", lucrări care au făcut obiectul unei suite de cinci publicaţii în ZEMENT ZEITSCHRIFT, 1933. A studiat sistemul de patru componenţi $CaO-Fe_2O_2-Al_2O_3-SiO_2$ şi a prevăzut, că la temperaturile ridicate, de 1450°—1500°C, deşi clincherul este numai vitrifiat totuşi echilibrele termice se stabilesc. A fost prima lucrare în acest domeniu, întrucît lucrările lui F. Lea şi T. Parker privind investigarea unei porţiuni din sistemul $CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ au apărut ulterior, în 1934 (Phil, Trans. Royal Soc., 1934).

Echilibrele termice fazale au deschis un cîmp de aplicaţii în chimia cimenturilor în ceea ce priveşte: constituenţii mineralogici din clincher, locul şi clasificarea cimenturilor în sistemele respective, cinetica reacţiilor la arderea clincherelor, proprietăţile fizico-chimice ale diferitelor categorii de cimenturi.

Au urmat alte lucrări: Asupra compusului ternar $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (ZEMENT, 1932); Valoarea rezistenţelor mecanice a cimentului portland în raport cu constituţia clincherului (Bul. de l'ecole Politehnique Bucarest, 1933); Meta-Alitul o stare metastabilă a alitului (ZEMENT, 1934); Sistematica şi nomenclatura cimenturilor portland (ZEMENT, 1936); Asupra cimenturilor maritime (Bul. I.B.C.D. 1936): Cimenturi pentru baraje (Bul. I.R.E., 1937); Cimenturi portland insensibile la excesul de apă — Cimenturi speciale pentru sonde petroliere (ZEMENT, 1939, Bul. I.B.C.D., 1940); Cimenturi portland insensibile la acţiunea frigului (Bul. Acad. de Ştiinţe din R. S. România, 1945); Cimenturilor din zgura metalurgică (Rev. Construcţii ASIT, 1949); Studiu privind raportul dintre factorii hidraulici şi rezistenţele cimentului aluminos (Bul, Ştiinţ. Acad. R. S. România, 1950); Valorificarea bauxitelor româneşti la producerea concomitentă a cimentului aluminos, fier şi alumină (Bul. Ştiinţ. Acad. R. S. România, 1951); Asupra cimentului portland din ghips, cu recuperarea SO_2 (Bul. Ştiinţ. Secţia Tehnică Acad. R. S. România, 1952); Cimenturile aluminoase refractare (Rev. Constr. ASIT, 1957).

CERCETĂRI DE CHIMIE FIZICĂ A REFRACTARELOR

După lucrările privind echilibrele termice fazale în chimia lianţilor, a trecut la seria de lucrări privind echilibrele termice în chimia refractarelor. Dintre aceste lucrări enumerăm: Echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-3CaO \cdot SiO_2 - 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ cu aplicaţie la echilibrele termice la arderea refractarelor dolomitice (Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1957, Rev. Roum. de metalurgie, 1960, Refractoires Journal, 1961); Consideraţii asupra influenţei fazei topite asupra proprietăţilor refractarelor dolomitice stabilizate (Ber. Deutsch., Keram. Ges., 1957, Bul. Studii şi Cercet. Metalurgice, Acad. R. S. România, 1960) Echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-MgO \cdot Al_2O_3-2MgO \cdot SiO_2-2CaO \cdot SiO_2$ cu aplicaţie asupra echilibrelor termice la arderea refrac-

Scanned with OKEN Scanner

tarelor magnezitice (Ber. Deutsch., Keram, Ges., 1960, Studii şi Cercet. Metalurgice Acad. R. S. România, 1961); Consideraţii asupra influenţei fazei topite asupra proprietăţilor refractarelor magnezitice (Silikat Technik, 1960); Echilibrele termice fazale ale sistemului $Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$, aplicate la superrefractarele de corindon catalizat cu ardere la suprafaţă (Vol. omagial, Acad. R. S. România R. Ripan, 1966). Lianţi pentru refractarele magnezitice şi cromomagnezitice întărite la rece (Studii şi Cercet. Metalurgice, 1964); Echilibrele termice fazale ale sistemului $CaO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ cu aplicaţii la superrefractarele zirconice calcice (Rev. Roum. de Chimie, 1971). Echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ cu aplicaţii la superrefractarele zirconice magneziene (Centrul de Chim. Fiz. Acad. R. S. România). Echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ cu aplicaţie la superrefractarele zirconice cromomagnezitice (Centrul de Chimie Fizică Acad. R. S. România). Obţinerea oxidului de magneziu prin cuplarea cu procedeul Solvay de producere concomitentă a sodei şi oxidului de magneziu (Epitoänyag, 1962); Îndepărtarea oxizilor de fier din bauxitele româneşti în vederea utilizării lor pentru produsele refractare (Bul. ştiinţific Acad. R. S. România, 1950); Asupra folosirii serpentinei de Plavişeviţa la fabricarea refractarelor forsteritice (Bul. Acad. R. S. România, 1950).

CERCETĂRI DE CHIMIE FIZICĂ A MASELOR DE CERAMICĂ FINĂ

Ulterior a abordat seria de lucrări privind echilibrele termice fazale în chimia ceramicii fine. Dintre aceste lucrări citäm pe cele mai de seamă:

Rolul echilibrelor termice ale sistemelor $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2$ asupra cineticii arderii porţelanurilor (Bul. Soc. Franc. de Ceram, 1961); Cinematica reacţiilor la vitrifierea maselor ceramice în sistemele $Me_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (Anal. Univ. A. I. Cuza Iaşi, 1961); Echilibrele termice fazale ale sistemului $BaO-TiO_2-V_2O_5$ (Rev. Roum. de Chimie, 1970); Proprietăţile electrice ale maselor din sistemul $BaO-TiO_2-V_2O_5$ (Bul. Soc. Franc. de Ceramique, 1970); Relaţiile termice fazale şi proprietăţile dielectrice în sistemul $La_2O_3-TiO_2-ZrO_2$ (Rev. Roum. de Chimie, 1971); Identificarea reacţiilor care au loc în amestecurile oxidice pulverulente ale sistemului $La_2O_3-TiO_2-ZrO_2$ prin măsurători electrice (Rev. Roum. de Chimie, 1970). Echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-TiO_2-V_2O_5$ (Rev. de Chimie, 1971); Corelaţia între conţinutul de fază vitroasă şi proprietăţile maselor de porţelan ale sistemului $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ cu fondant frită (Rev. Mater. Const. 1971); Echilibrele termice fazale ale sistemului $SrO-V_2O_5$ (Rev. Roum. de Chimie, 1972); Echilibrele termice fazale ale sistemului $CaO-TiO_2-V_2O_5$ (Rev. Roum. de Chimie, 1972); Consideraţii privind obţinerea şi caracteristicile ceramicii feroelectrice în sistemul $PbTiO_3-PbZrO_2$ (Rev. Mater. Constr., 1974); ... Valorificarea nefelinului sienitic de Ditrău în ceramica fină — porţelanul moale sanitar (Rev. Mater. Constr., 1973).

CERCETĂRI DE CHIMIE FIZICĂ A ZGUREI METALURGICE

Echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ cu aplicaţie la topirea şi granularea zgurei de furnal înalt (Zement—Kalk—Gips, 1958); ... Corelaţia dintre echilibrele termice fazale ale sistemului $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ şi natura structurii vitroase a zgurei de furnal înalt cu proprietăţi de întărire sulfatică (Rev. Roum. de Chimie, 1964).

CERCETĂRI DE CHIMIE FIZICĂ A STICLELOR

Din mulţimea lucrărilor citäm: Sticlă sinterizată pentru electronică (Rev. Ind. Uşoară, 1974).

Profesorul, încă de la începutul activităţii desfăşurate la Şcoala de chimie şi tehnologie a silicaţilor şi compuşilor oxidici din România, a conturat ca un obiectiv esenţial apropierea cercetărilor de sfera producţiei, de sfera aplicaţiilor industriale. Cunoaşterea adevărurilor ştiinţifice, a legilor naturii, nu a reprezentat un scop în sine, ci o cale de propulsare a tehnologiei industriale din domeniul silicaţilor şi compuşilor oxidici din ţara noastră.

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: FELICIA TEODOR
Tehnoredactor: CONSTANTIN RUSU

Apărut: 1984. Bun de tipar: 13.03.1984. Comanda nr.: 2146.
Coli de tipar: 27,50. Hîrtia: velină 75 g/mp. Format: 70×100/16.

Tiparul executat sub comanda nr.: 471.
la ÎNTREPRINDEREA POLIGRAFICĂ CLUJ,
Municipiul Cluj-Napoca
B-dul Lenin nr. 146
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner